

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu



ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr Natalia Stopikowska

Synteza i badanie wpływu wysokiej temperatury na właściwości spektroskopowe, strukturalne i morfologiczne funkcjonalnych nanomateriałów luminescencyjnych domieszkowanych jonami lantanowców

Synthesis and study of influence of high temperature on the spectroscopic, structural and morphological properties of functional luminescent nanomaterials doped with lanthanide ions.

W formie spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych

Promotor: prof. zw. dr hab. Stefan Lis

Promotor pomocniczy: prof. UAM dr hab. Marcin Runowski

Poznań 2023

Podziękowania

Mojemu promotorowi prof. zw. dr hab. Stefanowi Lisowi za wprowadzenie mnie w świat nauki, nieocenioną pomoc merytoryczną, poświęcony czas i cenne rady, nie tylko naukowe, ale również życiowe.

Dr Marcinowi Runowskiemu za liczne rady, współpracę oraz niezliczone dyskusje naukowe.

Koleżankom i kolegom z Zakładu Ziemi Rzadkich za życzliwość, pomoc naukową oraz możliwość nawiązania prawdziwych przyjaźni.

Mojemu Narzeczonemu Marcinowi za pokazanie mi nowych perspektyw oraz wskazanie właściwych dróg, za wszystkie godziny spędzone na rozmowach, a przede wszystkim za nie dopuszczenie do tego, abym się poddała.

Rodzicom Anicie i Mariuszowi oraz siostrze Joannie za wsparcie oraz motywowanie mnie do stworzenia tej pracy.

Spis treści

Skróty stosowane w rozprawie doktorskiej	6
Cel pracy	7
Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku polskim.....	8
Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku angielskim	12
Wstęp teoretyczny	16
Nanomateriały.....	16
Metody syntezy nanomateriałów	18
Lantanowce	20
Właściwości spektroskopowe nanomateriałów pierwiastków ziem rzadkich	22
Zastosowanie materiałów z jonami lantanowców	24
Luminescencja	26
Mechanizmy luminescencji upkonwersyjnej.....	28
Termometria.....	31
Metodyka	36
Metody syntezy użyte w pracach badawczych	36
Metoda strąceniowa	36
Metoda hydrotermalna	37
Najważniejsze metody charakterystyki użyte w pracy doktorskiej.....	38
Spektrofluorymetria	38
Dyfraktometria proszkowa – XRD (<i>ang. X-Ray Diffraction</i>).....	40
Transmisyjna mikroskopia elektronowa – TEM (<i>ang. Transmission Electron Microscopy</i>)	41
Skaningowa mikroskopia elektronowa – SEM (<i>ang. Scanning Electron Microscope</i>).....	42
Literatura	43
Część eksperymentalna	54
Wpływ długości fali wzbudzenia na generowanie	54
czystej, zielonej luminescencji.....	54
Luminescencyjny nanosensor wysokiej temperatury oparty o nietermalizowane poziomy jonów Yb^{3+} oraz Tm^{3+}	72
Wpływ mocy lasera na właściwości nanotermometru luminescencyjnego $\text{YVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	86
Optyczny, upkonwersyjny sensor temperatury oparty o włókna celulozowe modyfikowane nanocząstkami $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	104
Wpływ efektu reabsorpcji na odczyt temperatury przy użyciu luminescencyjnych nanotermometrów	122
Podsmowanie	125

Skróty stosowane w rozprawie doktorskiej

- Ln – lantanowce (*ang. lanthanides*)
- UC – upkonwersja (*ang. up-conversion*)
- NIR – biska podczerwień (*ang. near infrared*)
- GSA – absorpcja w stanie podstawowym (*ang. ground state absorption*)
- ESA – absorpcja w stanie wzbudzonym (*ang. excited state absorption*)
- ETU – upkonwersyjny transfer energii (*ang. energy transfer up-conversion*)
- CSU – kooperatywna upkonwersja (*ang. cooperative sensitization up-conversion*)
- PA – fotonowy efekt lawinowy (*ang. photon avalanche*)
- XRD – dyfraktometria proszkowa (*ang. X-Ray Diffraction*)
- TEM – transmisyjna mikroskopia elektronowa (*ang. transmission electron microscopy*)
- SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa (*ang. scanning electron microscope*)
- EDX – analiza z użyciem rozproszonego promieniowania rentgenowskiego (*ang. energy dispersive X-ray analysis*)
- LIR – stosunek pasm luminescencyjnych (*ang. luminescence intensity ratios*)
- TCL – poziomy sprzężone termicznie (*ang. thermally coupled levels*)
- S_a – czułość absolutna (*ang. absolute sensitivity*)
- S_r – czułość względna (*ang. relative sensitivity*)
- dT – rozdzielczość temperaturowa (*ang. temperature resolution*)

Cel pracy

Głównym celem rozprawy doktorskiej była synteza nieorganicznych, luminescencyjnych nanomateriałów domieszkowanych jonami lantanowców, ich dokładne scharakteryzowanie, pod względem fizykochemicznym, oraz analiza ich właściwości spektroskopowych w warunkach wzrastającej temperatury, celem otrzymania nowych, optycznych, bezkontaktowych nanotermometrów. Rozprawa ma charakter aplikacyjny, a otrzymane sensory temperatury mogą znaleźć zastosowanie zarówno w badaniach biologicznych jak również w przemyśle. Szczegółowe cele badawcze podjęte w niniejszej dysertacji doktorskiej dotyczyły:

- Generowania jasnej, zielonej upkonwersyjnej luminescencji, przy użyciu nanomateriałów opartych o matrycę wanadynu itru domieszkowanego jonami Er^{3+} lub $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ przy użyciu dwóch długości wzbudzenia laserowego: 785 nm oraz 975 nm.
- Otrzymania i scharakteryzowania optycznego nanotermometru opartego o fluorek itru domieszkowany jonami $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ oraz studium nad jego właściwościami luminescencyjnych materiału w warunkach wysokiej temperatury, celem stworzenia sensora, użytecznego zarówno do badań przemysłowych, jak i biologicznych.
- Zsyntetyzowanie wanadynu itru, domieszkowanego jonami $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ oraz szczegółowe zbadanie wpływu mocy lasera na wydajność sensora temperatury opartego o ten związek, ze szczególnym uwzględnieniem parametrów termometrycznych, takich jak czułość względna, czułość absolutna oraz rozdzielczość temperaturowa.
- Otrzymania czujnika temperatury, opartego o włókna celulozowe, będącego nową generacją urządzeń do noszenia na ciele celem monitorowania ludzkiego zdrowia.
- Zbadania wpływu efektu reabsorpcji, poprzez zmianę rodzaju geometrii wzbudzenia oraz detekcji, a także grubości warstwy próbki, na właściwości spektroskopowe materiału, celem zwiększenia dokładności współczesnych, optycznych sensorów temperatury.

Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku polskim

Luminescencyjne nanosensory temperatury najczęściej oparte są o jony lantanowców (Ln), takie jak Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} i Nd^{3+} osadzone w różnych matrycach (np. YF_3 , YVO_4 i NaYF_4 itd.). Dzięki obecności w strukturze luminoforów jonów lantanowców, materiały te wykazują intensywną, wielobarwną luminescencję, długie czasy życia luminescencji (rzędu mikro- lub milisekund), wąskie pasma absorpcyjne oraz emisyjne, emisję wielozakresową, trwałość termiczną. Czujniki optyczne oparte o jony lantanowców, umożliwiają kontrolę temperatury na podstawie analizy zmian stosunku intensywności pasm, związanych z ich termicznie i nietermicznie sprzężonymi poziomami. Temperatura ma kluczowy wpływ na właściwości spektroskopowe tych jonów i jej wzrostu skutkować może zmianami w: intensywności pasm emisyjnych, ich szerokości, czasach życia luminescencji czy morfologii i strukturze badanego materiału. W przypadku sensorów opartych o poziomy termalizowane, których różnica energii nie przekracza $\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$, na skutek dostarczenia do układu dodatkowej energii termicznej, foton może zaabsorbować nadmiarową energię i dzięki temu przejść z poziomu o niższej energii na poziom o wyższej energii. Spowoduje to zmniejszenie intensywności pasma o niższej energii i pojawienie się (lub wzrost intensywności) pasma o energii wyższej. Nanosensory oparte o poziomy nietermalizowane wykazują natomiast zależne od temperatury szybkości wygaszenia/przeniesienia energii w układzie, co także przekłada się na zmiany w intensywności pasm.

Głównym celem rozprawy doktorskiej była synteza nieorganicznych, luminescencyjnych nanomateriałów domieszkowanych jonami lantanowców oraz analiza ich właściwości spektroskopowych, w warunkach wzrastającej temperatury, celem otrzymania nowych optycznych, bezkontaktowych nanotermometrów. Rozprawa ma również charakter aplikacyjny, a otrzymane sensory temperatury mogą znaleźć zastosowanie w badaniach biologicznych oraz w przemyśle. Ponadto, skupiono się na często pomijanych w dotychczasowych badaniach innych ważnych aspektach otrzymywania nanosensorów, takich jak efekt reabsorpcji oraz wpływu mocy użytego lasera na skuteczność i dokładność stosowanych sensorów.

W pierwszym etapie prowadzenia prac badawczych (**P1**) skupiono się na generowaniu jasnej, zielonej upkonwersyjnej luminescencji dla nanomateriałów opartych o matrycę wanadanu itru domieszkowanego jonami Er^{3+} lub Yb^{3+} - Er^{3+} przy użyciu dwóch długości

wzbudzenia laserowego: 785 nm oraz 975 nm. Zbadano wpływ długości fali wzbudzającej oraz składu pierwiastkowego na intensywność emisji upkonwersyjnej tych materiałów. Zsyntetyzowane związki charakteryzowały się intensywną, widoczną gołym okiem, zieloną luminescencją. Badania wykazały, że aby uzyskać czystą emisję (bez wkładu czerwonego pasma emisyjnego w widmie) matryca wanadanowa powinna zawierać, jako jon domieszkowany, jedynie Er^{3+} oraz być wzbudzana promieniowaniem laserowym o wyższej energii, np. laserem 785 nm, zamiast powszechnie stosowanego wzbudzenia o długości fali 975/980 nm. Możliwość generowania czystej, kolorowej emisji może być bowiem wykorzystana do produkcji nowoczesnej optoelektroniki, nowych źródeł światła, optycznie aktywnych elementów różnych urządzeń itp. Dodatkowo, materiały oparte o matrycę wanadanową są często stosowane do otrzymywania nowych, optycznych nanotermometrów, dlatego też dogłębne zbadanie ich właściwości luminescencyjnych stanowiło podstawę do kolejnych badań obejmujących tematykę termometrii luminescencyjnej, prowadzonych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej.

Kolejnym etapem badań (**P2**) było otrzymanie optycznego sensora temperatury, użytecznego w badaniach biologicznych, opartego o fluorek itru domieszkowany jonami Yb^{3+} i Tm^{3+} . Nieorganiczny nanomateriał otrzymano łącząc metodę strąceniową z metodą hydrotermalną oraz poddając zsyntetyzowany produkt procesowi kalcynacji. Otrzymany materiał tworzył stabilny koloid wodny, wykazujący niebieską luminescencję upkonwersyjną pod wpływem wzbudzenia laserowego o długości fali 975 nm. Zbadano wpływ wzrastającej temperatury na właściwości luminescencyjne w zakresie 300-345 K. Wraz ze wzrostem temperatury zaobserwowano zmniejszenie intensywności pasm emisyjnych, pochodzących od jonów Tm^{3+} , natomiast intensywność pasm jonów Yb^{3+} nie ulegała istotnej zmianie. Przeprowadzono analizę ratiometryczną, a wyznaczone stosunki intensywności luminescencji (LIR) pasm $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ skorelowano z temperaturą, otrzymując liniową zależność. W celu ilościowego porównania wydajności otrzymanego nanosensora, obliczono względne czułości temperaturowe (S_r) oraz rozdzielczości temperaturowe (δT). Ustalono, że użycie LIR 940/800 nm w celu detekcji temperatury, skutkuje zadowalającą czułością temperaturową i zapewnia dużą dokładność, czyli bardzo wysoką rozdzielczość detekcji temperatury. Dodatkowo, pasma te znajdują się w zakresie pierwszego okna biologicznego, dzięki czemu LIR 940/800 nm może być wykorzystany w badaniach biologicznych, np. do określania zmian temperatury w tkankach, a także w innych dziedzinach wymagających podobnie wysokiej rozdzielczości przestrzennej (w skali nano-submikrometrycznej) i wysokiej rozdzielczości temperaturowej.

Kolejne prace badawcze (**P3**) skupiały się na analizie wpływu mocy lasera na wydajność nanotermometrów luminescencyjnych. Zsyntetyzowano wanadan itru domieszkowany jonami Yb^{3+} oraz Er^{3+} . Materiał ten wykazywał, pod wzbudzeniem laserowym o długości fali 975 nm, zieloną luminescencję upkonwersyjną, pochodzącą od jonów Er^{3+} . Badania wpływu wysokiej temperatury, w zakresie 293-453 K, na właściwości spektroskopowe przeprowadzono stosując różne wartości mocy lasera (100, 200 i 300 mW). Dla otrzymanego wanadanowego nanosensora wyznaczono czułość bezwzględną, czułość względną oraz rozdzielczość temperaturową. Zaobserwowano, że przy zastosowaniu do ratiometrycznego pomiaru temperatury pasm pochodzących od poziomów nietermalizowanych, użyta moc lasera ma istotny wpływ na wartości wcześniej wspomnianych parametrów termometrycznych. Dla analizowanych stosunków intensywności pasm, odpowiadających nietermalizowanym przejściom elektronowym jonów $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, najważniejsze zaobserwowane zmiany, które spowodował wzrost mocy lasera dotyczyły: obniżenia wartości rozdzielczości temperaturowej oraz wzrostu wartości czułości względnej. Wyniki te pozwoliły ustalić, że w przypadku wanadanowych termometrów luminescencyjnych wykazujących zjawiska nieliniowe (np. emisję upkonwersyjną) oraz wykorzystujących stosunek intensywności pasm luminescencyjnych pochodzących od przejść o różnej liczbie fotonów, zmiana mocy lasera wpływa znacząco na wydajność czujnika.

W ramach rozprawy doktorskiej, otrzymano optyczny czujnik temperatury oparty o włókna celulozowe, modyfikowane nanocząstkami $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ wykazującymi zjawisko upkonwersji (**P4**). Sensor fluorkowy wykazywał termoczulą emisję, generowaną wzbudzeniem laserowym z zakresu bliskiej podczerwieni (NIR). Pomiar temperatury polegał na wyznaczeniu stosunku intensywności pasm emisyjnych związanych z przejściami elektronowymi termicznie sprzężonymi jonów Er^{3+} , znajdującymi się w zakresie światła widzialnego. Zasada działania otrzymanego czujnika oparta była o pomiar widm emisyjnych, ponieważ czujnik nie przewodził prądu dlatego był on z natury odporny na zakłócenia elektromagnetyczne. Dodatkowo, wykazywał on bardzo dobrą czułość względną i rozdzielczość temperaturową, które umożliwiały wykonanie precyzyjnego pomiaru temperatury w zakresie 298-362 K. Opracowany termometr może być szczególnie przydatny do użycia w urządzeniach osobistych nowej generacji (służących do noszenia na ciele) w celu monitorowania ludzkiego zdrowia.

Ostatnia praca badawcza (**P5**), włączona w zakres niniejszej dysertacji doktorskiej, skupiała się na zbadaniu, na przykładzie nanocząstek $\text{YVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ oraz $\text{YVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, wpływu grubości próbki oraz zastosowanej geometrii wzbudzenia, na właściwości

spektroskopowe materiału. Wykazano, że w przypadku wzbudzenia stosując geometrię tylną (back-illuminated geometry), wraz ze wzrostem grubości warstwy próbki, wpływ zjawiska reabsorpcji promieniowania na właściwości luminescencyjne materiału był coraz większy. Efektem tego zjawiska było zmniejszenie intensywności pasm emisyjnych jonów lantanowców, występujących w rejonie silnie absorbowanego światła, a także zmiana wielkości przerwy energetycznej, przesunięcie położenia centroidu pasm oraz zmiana wartości stosunków intensywności tych pasm. Zaobserwowane zmiany skutkowały także pogorszeniem takich parametrów jak czułość względna oraz rozdzielczość temperaturowa, kluczowych dla otrzymania termometrów optycznych. Próbki charakteryzujące się grubszyimi warstwami wykazywały obniżoną czułość względną, a także niższą rozdzielczość temperaturową. Przeprowadzone badania wykazały również, że zasada działania termometrów pierwotnych (ang. *primary thermometers*) jest słuszna jedynie dla bardzo cienkiej warstwy próbki, w której obserwowany efekt reabsorpcji jest marginalny, lub dla pomiarów materiałów z użyciem wzbudzenia w konfiguracji geometrii przedniej (front-face geometry).

Materiały otrzymane w ramach rozprawy doktorskiej zostały scharakteryzowane przy użyciu metod spektrofluorometrycznych, dyfraktometrii proszkowej (XRD), oraz mikroskopii elektronowej transmisyjnej TEM (ang. transmission electron microscopy) i skaningowej SEM (ang. scanning electron microscope).

Przeprowadzone badania udowodniły skuteczność zastosowania otrzymanych nanomateriałów nieorganicznych, jako optycznych, bezkontaktowych nanosensorów temperatury, użytecznych zarówno w badaniach biologicznych, jak i w przemysłowych. Ponadto, wykazały ważną rolę efektu reabsorpcji i stosowanej mocy lasera na skuteczność i dokładność powszechnie otrzymywanych sensorów, opartych o matryce nieorganiczne (fluorkowe, wanadanowe) domieszkowane jonami lantanowców.

Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku angielskim

The most commonly developed luminescent sensors of temperature are based on lanthanide ions, such as Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , and Nd^{3+} embedded in various matrices (*e.g.* YF_3 , YVO_4 , and NaYF_4). These ions exhibit intense multicolour luminescence, long luminescence lifetimes (in the micro- or millisecond range), narrow absorption and emission bands, multi-range and thermal emission. Optical sensors based on lanthanide ions usually enable temperature control based on the analysis of changes in the intensity ratios of the bands associated with their thermally and non-thermally coupled levels. Temperature has a ~~major~~ (significant) influence on the spectroscopic properties of these ions. As the temperature rises, the following changes are observed: emission band intensity ratio, bandwidth, luminescence lifetimes, or the morphology and structure of the material analyzed. In the case of two thermalized levels, the energy of which does not exceed $\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$, due to additional thermal energy, the photon may move from a level with lower energy to a level with higher energy. This will cause the lower energy band to decrease in intensity and the higher energy band to appear (or increase in intensity) in the emission spectrum. Luminescent thermometers based on non-thermalized levels exhibit temperature-dependent rates of quenching/energy transfer in the system, which also results in changes in band intensities.

The main objective of the doctoral dissertation was the synthesis of inorganic luminescent nanomaterials doped with lanthanide ions and the analysis of their spectroscopic properties under increasing temperature conditions in order to obtain new, optical, non-contact nanothermometers. The doctoral dissertation is of an application nature. The obtained temperature sensors can find applications in biological research and in industry. In addition, aspects of obtaining nanosensors, such as the effect of reabsorption or the influence of the power of the laser used on the efficiency and accuracy of the sensors applied, were also investigated, which were often overlooked in previous studies.

The first stage of the research work (**P1**) focused on generating bright green upconversion luminescence using nanomaterials based on a yttrium vanadate matrix doped with Er^{3+} or Yb^{3+} - Er^{3+} ions using two laser excitation lengths: 785 nm and 975 nm. The influence of the excitation wavelength and elemental composition on the intensity of the upconversion emission of these materials was investigated. The synthesized compounds showed intense green

luminescence, visible to the naked eye. Studies have shown that in order to obtain pure emission (without the contribution of a red emission band on the spectrum), the vanadate matrix should contain only Er^{3+} as a doped ion, and should be excited with higher energy laser radiation, e.g. with a 785 nm laser, instead of the commonly used 975/980 nm excitation. The ability to generate pure color emission can be used to produce modern optoelectronics, new light sources, optically active components of various devices, etc. In addition, materials based on a vanadate matrix are often used to obtain new optical nanothermometers. Therefore, an in-depth study of the luminescence properties of this material was a prelude to subsequent research exploring the subject of luminescence thermometry carried out as part of the doctoral dissertation.

The next stage of the research (**P2**) was to obtain an optical temperature sensor, useful in biological research, based on yttrium fluoride doped with Yb^{3+} and Tm^{3+} ions. The inorganic nanomaterial was obtained by combining the precipitation method with the hydrothermal method and calcining of the product. The obtained material formed a stable aqueous colloid, exhibiting blue upconversion luminescence under the influence of laser excitation at 975 nm. The effect of temperature increase on luminescence properties was investigated in the range of 300-345 K. With increasing temperature, a decrease in the intensity of the emission bands derived from Tm^{3+} ions was observed, while the band derived from Yb^{3+} ions remained almost constant. A ratiometric analysis was carried out and the determined luminescence intensity ratios (LIR) of the $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ bands were correlated with the temperature, obtaining a linear correlation. In order to quantitatively compare the performance of the obtained nanosensor, relative temperature sensitivities (S_r) and temperature resolutions (δT) were calculated. It was found that the use of the ratio of luminescent bands of 940/800 nm, located within the range of the first biological window, results in satisfactory temperature sensitivity and provides high accuracy, i.e. very high resolution temperature detection. Hence, it can potentially be used in biological research, e.g. for determining temperature changes in tissues, as well as in other fields requiring similarly high spatial resolution (in the nano-submicron scale) and high temperature resolution.

Subsequently, the research work focused on the analysis of the effect of laser power on the performance of luminescent nanothermometers (**P3**). Yttrium vanadate doped with Yb^{3+} and Er^{3+} ions was synthesized. This material exhibited green upconversion luminescence, originating from the Er^{3+} ions, under laser excitation at 975 nm. The study of the effect of high temperature on the spectroscopic properties was carried out in the range 293-453 K, using different laser powers (100, 200, and 300 mW). Absolute sensitivity, relative sensitivity, and

temperature resolution were determined for the resulting vanadate nanosensor. It was observed that, when using bands from non-thermalized levels for ratiometric temperature measurement, the laser power used has a significant impact on the values of the previously mentioned thermometric parameters. For the analyzed ratios of the intensity bands, corresponding to the non-thermally coupled levels of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, the most significant changes observed were the decrease in temperature resolution and the increase in the relative sensitivity with increasing laser power. These results made it possible to understand that in the case of vanadate luminescent thermometers exhibiting non-linear phenomena (*e.g.* up-conversion emission) and using the LIR of the bands originating from the transitions with different numbers of photons participating in the relevant radiative processes, a change in laser power may significantly affect the determined values of thermometric parameter and the performance of the sensor.

As part of the doctoral dissertation, an optical temperature sensor based on cellulose fibers modified with $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanoparticles exhibiting upconversion was obtained (**P4**). The fluoride sensor exhibited thermosensitive emission generated by laser excitation in the near-infrared range (NIR). The temperature measurement was based on the determination of the ratio of the intensities of the emission bands associated with the thermally coupled levels of Er^{3+} ions located in the visible light range. Since the principle of operation of the obtained sensor was based on the measurement of emission spectra, and the sensor itself was non-conductive, it was inherently immune to electromagnetic interference. In addition, the sensor was characterized by excellent relative sensitivity and temperature resolution, which allowed for precise temperature measurement in the range 298-362 K. The developed thermometer may be particularly useful in a new generation of wearable devices for monitoring human health.

The final research work included in this doctoral dissertation (**P5**) was consisted in examining the effect of the sample thickness and the applied excitation geometry on the spectroscopic properties of the material on the example of $\text{YVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ and $\text{YVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, nanoparticles. It was shown that in the case of excitation in the back-illuminated geometry, the effect of radiation reabsorption on the luminescence properties of the material increased with the increase in the thickness of the sample layer.. The consequence was a decrease in the intensity of the bands located in the region of strongly absorbed light, as well as a change in the size of the energy gap, a shift in the location of the centroid of the bands and a change in the value of the band intensity ratios. These changes are resulted in deterioration of thermometric parameters, such as relative sensitivity and temperature resolution. Samples with a thicker sample layer showed reduced relative sensitivity and temperature resolution. The studies

presented in this work show that the principle of primary thermometers is valid only for a very thin sample layer, in which the observed reabsorption effect is marginal, or for materials measured in front-face geometry.

The materials obtained as part of the doctoral dissertation were characterized using spectrofluorimetric methods, powder diffractometry (XRD), as well as transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscope (SEM).

These studies demonstrated the effectiveness of using the obtained inorganic nanomaterials as optical, non-contact temperature nanosensors, useful in biological and industrial research. In addition, the research indicated the importance of the reabsorption effect, as well as the applied laser power on the efficiency and accuracy of commonly obtained sensors based on inorganic matrices (fluoride, vanadate) doped with lanthanide ions.

Wstęp teoretyczny

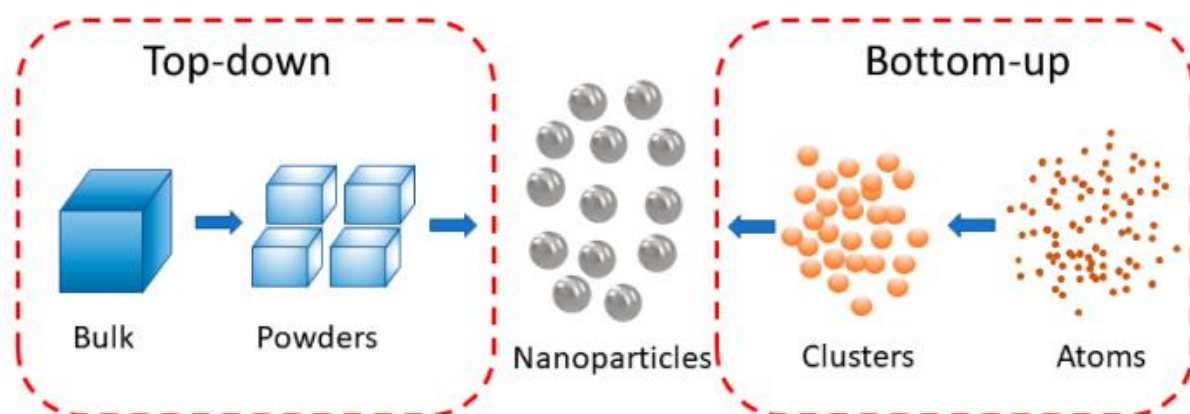
Nanomateriały

Materiały, których rozmiar, w co najmniej jednym wymiarze, mieści się w zakresie 1-100 nm nazywamy nanomateriałami.^{1,2} Zaliczamy do nich m.in.: nanoprety, fulereny, nanorurki węglowe, nanowłókna, kropki kwantowe, nanosfery, dendrymery, liposomy.³ Charakterystyczne dla nanomateriałów są specyficzne właściwości fizykochemiczne, które odróżniają je od ich odpowiedników w makro skali. Zmniejszając rozmiar materiału zwiększa się jego stosunek powierzchni do objętości, co przekłada się na zmianę jego oddziaływania ze środowiskiem zewnętrznym. Korzystną konsekwencją tego zjawiska jest m.in. tworzenie bardzo stabilnych koloidów o większej zdolności do adsorpcji powierzchniowej. Zmianie ulegają także: temperatura topienia materiału, jego właściwości spektroskopowe, gęstość, przewodnictwo elektryczne, barwa i gęstość. W nanomateriałach obserwuje się także zwiększoną liczbę defektów sieciowych, naprężeń sieci krystalicznej oraz liczbę niewysyconych miejsc koordynacyjnych. Ma to związek z występowaniem w tych strukturach zwiększonego stosunku liczby atomów lub jonów przypowierzchniowych/powierzchniowych, od ich odpowiedników umiejscowionych w środku cząstek, co może mieć niekorzystny wpływ na zastosowania tych materiałów.³⁻¹²

Współcześnie, stosuje się podział nanomateriałów z uwzględnieniem ich wymiarów przestrzennych. Wyróżniamy materiały:

- zerowymiarowe 0D – kropki kwantowe, nanocząstki srebra, wszystkie ich wymiary mieszczą się w rozmiarze nano,
- jednowymiarowe 1D – nanodruty, nanowłókna polimerowe, jeden z ich wymiarów nie mieści się w rozmiarze nano,
- dwuwymiarowe 2D – materiały warstwowe, dwa z ich wymiarów nie mieszczą się w rozmiarze nano,
- trzywymiarowe 3D – struktury złożone, krystaliczne domeny, chociaż pojedyncze indywidua wykazują rozmiar nanomateryczny, to razem składają się na większy makromateriał.^{4,9,10,13,14}

Istnieją dwie odmienne strategie, otrzymywania nanomateriałów. W zależności od potrzeb późniejszego zastosowania danego materiału, stosuje się metody fizyczne lub metody chemiczne. Jeśli nanomateriał ma znaleźć zastosowanie w przemyśle i może on wykazywać dużą niejednorodność wielkości otrzymanych cząstek, wówczas tańszą i szybszą metodą będzie fizyczna metoda *top-down*. Polega ona na rozdrobieniu gruboziarnistego, litego materiału do nanomateriału, poprzez zastosowanie ucierania, kruszenia oraz mielenia (najczęściej w młynach kulowych).^{15,16} W przypadku, gdy otrzymany materiał powinien wykazywać dużą homogeniczność, jak najmniejszy rozrzut wielkości cząstek oraz niewielki poziom aglomeracji, stosuje się droższe oraz bardziej czasochłonne, chemiczne metody *bottom-up*. Metody te opierają się na łączeniu jonów oraz atomów w większe skupiska, będącymi zarodkami nukleacji, w konsekwencji czego dochodzi do powstania nanostruktur. Do metod *bottom-up* zalicza się: m. in. syntezę strąceniową, syntezę w warunkach hydrotermalnych, powierzchniową wymianę redox oraz napyłanie w próżni.^{10,17,18}



Rys 1. Schemat syntezy nanocząstek metodami typu top-down i bottom-up.¹⁹

Metody syntezy nanomateriałów

- Metody strąceniowe – stanowią jedną z najczęściej stosowanych technik otrzymania nanomateriałów. Wykorzystuje się je w celu kontroli szybkości wzrostu kryształów. W metodzie strąceniowej, poprzez dodanie odczynnika strącającego, doprowadza się do kontrolowanego wytrącenia nierozpuszczalnego osadu, najczęściej białego koloru. Metoda ta umożliwia otrzymanie większości soli lantanowców. Jako czynniki strącające bardzo często stosuje się NH_4F , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ czy NH_4VO_3 . W trakcie syntezy, w celu uniknięcia aglomeracji cząstek, stosuje się antyaglomeranty, takie jak glikol polietylenowy czy gliceryna.^{20,21}
- Synteza w mikroemulsji – umożliwia otrzymanie monodispersyjnych cząstek. W metodzie tej dochodzi do połączenia, w jednym środowisku reakcyjnym, fazy organicznej, wodnej, środka powierzchniowo czynnego oraz kosurfaktanta. W ten sposób dochodzi do utworzenia mikroemulsji, która umożliwia, w otoczeniu fazy polarnej, uzyskanie jednofazowego układu. Układ ten będzie cechować stabilność termodynamiczną. W otrzymanych micelach, służących jako nanoreaktory, zachodzi ciągła wymiana reagentów oraz syntezy cząstek. Wzrost nanocząstek jest kontrolowany poprzez ograniczony rozmiar miceli.^{22,23}
- Metoda zol-żel – metoda ta często wybierana jest do otrzymywania materiałów tlenowych. Otrzymane przy jej użyciu nanokryształy cechuje jednorodność i czystość składu chemicznego. W metodzie tej, przy wykorzystaniu roztworu soli lub alkoholanów metali, otrzymuje się prekursor, który w kolejnym etapie syntezy, poprzez odpowiednie dobranie reakcji chemicznych, ulega polimeryzacji. Powstały zol zostaje przekształcony w polimer w postaci żelu. Kolejno, materiał zostaje poddany obróbce termicznej, co finalnie skutkuje otrzymaniem porządnego materiału w postaci nanokryształu. Istnieją modyfikacje klasycznej metody zol-żel, takie jak np. metoda Pechiniego, w której w celu otrzymania żelu doprowadza się do polimeryzacji pomiędzy kwasami α -hydroksykarboksyłowymi, a alkoholami polihydroksyłowymi.^{24,25}
- Metoda hydrotermalna – obok metod strąceniowych, jest jedną z najczęściej stosowanych metod do otrzymania nanomateriałów. W trakcie syntezy, w warunkach

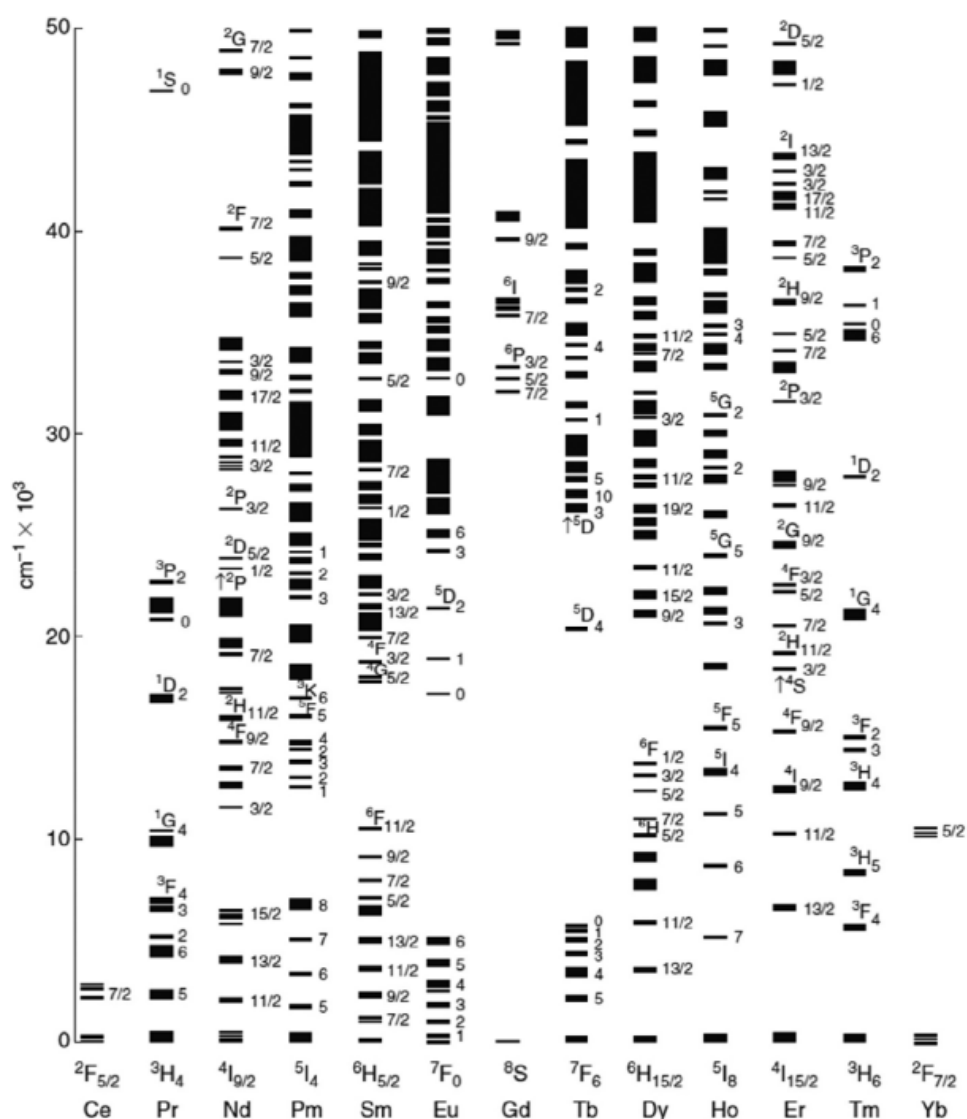
wysokiego ciśnienia (do 250 MPa) oraz wysokiej temperatury (do 300°C), dochodzi do hydrolizy, a także szeregu reakcji pomiędzy rozpuszczalnikiem, a znajdującym się w nim substancjami. Stosowanie tej metody umożliwia kontrolę narastania nanokryształów, dzięki manipulowaniu parametrami syntezy, a także użytymi rozpuszczalnikami. Metoda ta daje szczególnie dobre efekty w przypadku syntezy fosforanów, fluorków oraz boranów. Stosując alkohole polihydroksylowe jako rozpuszczalniki, można przeprowadzać syntezy solwotermalne.^{26,27}

Lantanowce

Pierwiastki chemiczne zlokalizowane w 6 okresie układu okresowego, o liczbach atomowych od 58 do 71 nazywane są lantanowcami. Zalicza się do nich: cer, prazeodym, neodym, promet, samar, europ, gadolin, terb, dysproz, holm, erb, tul, iterb oraz lutet.^{28,29} Pierwiastki te, wykazujące charakter metaliczny, przynależą do bloku 4f. Jony lantanowców, od pierwiastków bloku d, odróżnia znacznie większą reaktywność, zbliżona do reaktywności metali 2 grupy układu okresowego. Wykazują one taką samą konfigurację elektronową powłoki elektronowej $6s^2$ oraz odmienną liczbę elektronów 4f – od 1 do 14. Pierwiastki te tworzą wiązania wypełniając orbitale 5s i 5p. Jony lantanowców wykazują także podobieństwo chemiczne. Obserwuje się niewielkie różnice w wielkość promienia atomowego i jonowego (wraz ze wzrostem liczby atomowej lantanowców, od lantanu do lutetu, promień jonowy zmniejsza się od 0,1172 do 0,1001 nm, zaś promień atomowy od 0,1877 do 0,1734 nm) trwały stopień utlenienia +3 oraz właściwości paramagnetyczne (poza lutetem).²⁹ Ze względu na zbliżone właściwości chemiczne oraz fizyczne, za członka tej rodziny uznaje się także lantan. Dodatkowo, wyróżnia się także grupę pierwiastków ziem rzadkich, w skład których wchodzi lantanoidy oraz skand i itr. Najważniejszymi minerałami, będącymi źródłem jonów lantanowców, jest monacyt, bastenzyt oraz ksenotym. W skład dwóch pierwszych wchodzi lantanowce lekkie, tj. od ceru do samaru, zaś ksenotym zawiera lantanowce ciężkie, od gadolinu do lutetu.^{28,29}

Lantanowce posiadają ogólną konfigurację elektronową $[\text{Xe}] 4f^n 6s^2$. Dla ceru, gadolinu oraz lutetu przyjmuje ona postać $4f^{n-1} 5d^1 6s^2$. Podstawowy stopień utleniania jonów lantanowców, będący jednocześnie najbardziej stabilnym, to +3. Niektóre z jonów występują także na +2 (Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+} , Tm^{2+} , Nd^{2+}) i +4 (Ce^{4+} , Pr^{4+} , Nd^{4+} , Tb^{4+} , Dy^{4+}) stopniu utlenienia.³⁰⁻³⁴ Aby osiągnąć +3 stopień utlenienia, lantanowce oddają elektron 6s, a także jeden elektron 3f. Tym samym otrzymują one konfigurację $[\text{Xe}]4f^{n-1}$. Istnieją trzy struktury konfiguracji elektronowej, które odznaczają się szczególną trwałością: La^{3+} (f0) – konfiguracja ksenonowa, brak elektronów 4f, Gd^{3+} (f7) – połowiczne wypełnienie 4f, Lu^{3+} (f14) – całkowite wypełnienie 4f. Aby utrzymać jon lantanowca na innym stopniu utlenienia niż +3 można wykonać stabilizację jonów z wiązań typu MOF (ang. metal-organic frameworks) np. w przypadku Ce^{4+} lub umieścić jon w stabilnej strukturze np. Sm^{2+} w SrB_4O_7 .^{33,34} Poprzez redukcję wodorem, można otrzymać jodki oraz chlorki lantanowców na +2 stopniu utlenienia, jednakże są one nietrwałe i wykazują duży potencjał redukcyjny. Podobnie nietrwałe są związki

na +4 stopniu utlenienia, które wykazują właściwości silnie utleniające.³³ Schemat Russela-Saundersa prezentuje degenerację poziomów elektronowych 4f i zobrazowuje skomplikowaną strukturę elektronową jonów lantanowców, wykazujących stopień utlenienia +3. W jonach lantanowców obserwuje się rozszczepienie podstawowych poziomów energetycznych na liczne podpoziomy. Jako główne powody występowania tego zjawiska podaje się: odpychanie elektronów (największy wpływ na rozszczepienie), sprzężenie spin-orbita oraz oddziaływania pola ligandów (najmniejszy wpływ na rozszczepienie).³⁵



Rys 2. Poziomy energetyczne konfiguracji 4f trójwartościowych lantanowców (Ln^{3+}).³⁵

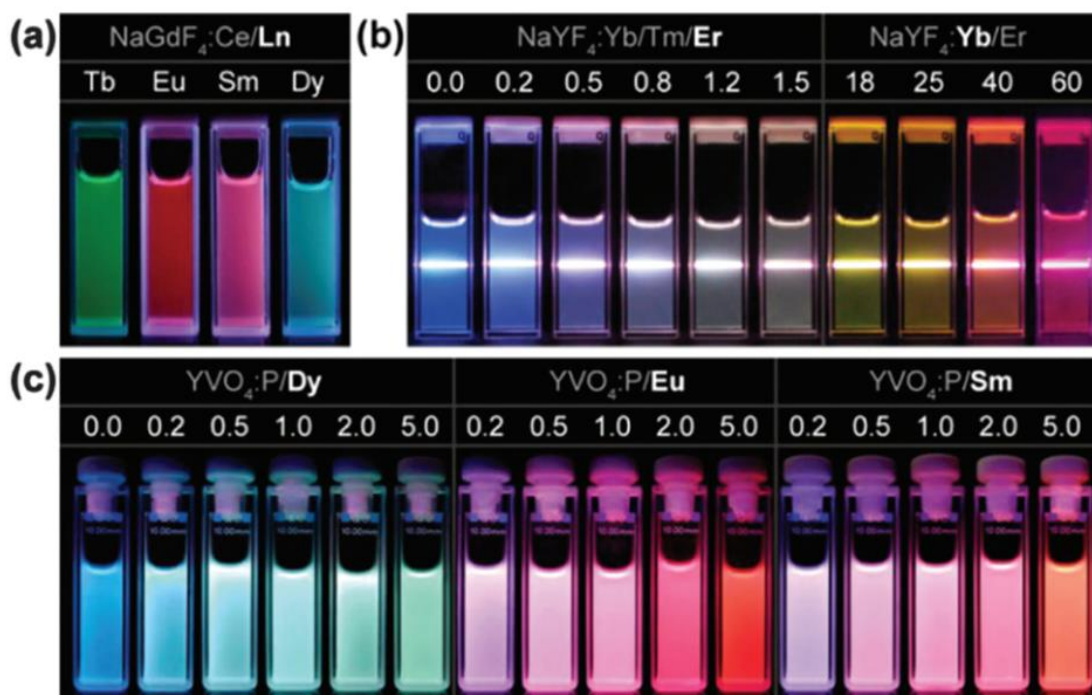
Charakterystyczne dla lantanowców jest występowanie zjawiska kontrakcji. Zjawisko to polega na zmniejszaniu się promieni atomowych i jonowych wraz ze wzrostem liczny

atomowej. Jest to rezultatem oddziaływania wzrastającego ładunku jądra na nieznacznie zmniejszającą się powłokę elektronową. Im więcej elektronów znajduje się na podpowłoce 4f, tylko jądro słabiej jest w stanie oddziaływać na elektrony znajdujące się na powłokach zewnętrznych.³⁶⁻³⁸

Jony lantanowców tworzą liczne związki koordynacyjne, a ich otrzymywanie było przedmiotem wielu badań naukowych, prowadzonych w ostatnich latach. Układy mogą przybierać wartość liczby koordynacyjnej (LK) od 3 do 13. W przypadku roztworów (zarówno wodnych, jak i niewodnych), najczęściej występują LK 8 i 9.^{39,40}

Właściwości spektroskopowe nanomateriałów pierwiastków ziem rzadkich

Nanomateriały zawierające w swojej budowie pierwiastki lantanowców są zdolne do generowania wielobarwnej, intensywnej luminescencji, która jest efektem przejść elektronowych w obrębie wewnętrznej podpowłoki 4f. Elektrony znajdujące się na tej podpowłoce są ekranowane poprzez elektrony 5s i 5p. Efekt ekranowania elektronów to zjawisko, w którym elektrony znajdujące się na wewnętrznych powłokach elektronowych (bliżej jądra atomowego) wpływają na osłabienie oddziaływania elektrostatycznego między jądrem atomowym, a elektronami zewnętrznymi, co powoduje zmniejszenie energii wiązania tych ostatnich. W konsekwencji tego obserwuje się ostre, o małej szerokości spektralnej, pasma emisyjne i absorpcyjne. Charakterystyczne rozmieszczenie pasm na widmach emisyjnych jonów lantanowców pozwala na selektywną detekcję poszczególnych jonów. Każdy jon lantanowca ma specyficzne pasma emisyjne, których położenie i intensywność są charakterystyczne dla danego jonu. Cecha ta umożliwia selektywną identyfikację i jakościowe oznaczanie jonów lantanowców w próbce, poprzez wykonanie pomiarów spektrafluorymetrycznych. Ze względu na to, że przejścia 4f-4f są zabronione regułami wyboru Lapporte'a (reguła ta stanowi, że dozwolone są jedynie przejścia, którym towarzyszy zmiana parzystości), obserwuje się dość długie (rzędu μs - ms) czasy emisji jonów lantanowców.⁴¹⁻⁴⁵



Rys 3. Wielobarwna emisja jonów lantanowców: (a) $\text{NaGdF}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) $\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$, (b) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (ze zmiennym stosunkiem Er^{3+}) oraz $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (ze zmiennym stosunkiem Yb^{3+}) $\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$, (c) $\text{YVO}_4:\text{P}/\text{Dy}^{3+}$ (ze zmiennym stosunkiem Dy^{3+}), $\text{YVO}_4:\text{P}/\text{Eu}^{3+}$ (ze zmiennym stosunkiem Eu^{3+}), $\text{YVO}_4:\text{P}/\text{Sm}^{3+}$ (ze zmiennym stosunkiem Sm^{3+}) $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$.⁴⁶

W jonach lantanowców, obserwuje się trzy rodzaje przejść:

- Przejścia z przeniesieniem ładunku – przejścia ligand-orbital f , dozwolone regułą Laporte’a. Cechuje je duża intensywność oraz szerokość spektralna, znacznie większa niż szerokość pasm pochodzących od przejść $4f-4f$. Mechanizm przejścia opiera się na początkowym zaabsorbowaniu fotonu przez ligand (donor energii) i przeniesieniu go do podpowłoki $4f$ jonu lantanowca, stanowiącego emiter promieniowania.
- Przejścia międzykonfiguracyjne – przejście $4f - 5d$, dozwolone regułą Laporte’a. Obserwuje się je w jonach ceru oraz prazeodymu na 3 stopniu utlenienia. Przejścia te wykazują dużą intensywność w zakresie UV.
- Przejścia wewnątrzkonfiguracyjne – przejścia $4f-4f$, wzbronione regułą Laporte’a. Przejścia te najczęściej występują w jonach lantanowców.^{34,41,44,45,47,48} Przejścia te zostały szerzej omówione w rozdziale „Luminescencja”.

Zastosowanie materiałów z jonami lantanowców

Materiały oparte o jony lantanowców stanowią podstawę do wykorzystania w wielu dzisiaj dobrze prosperujących gałęziach technologii. Stosuje się je m. in. w elektronice, optoelektronice, bioobrazowaniu, jako materiały zabezpieczające, a także jako czujniki zarówno temperatury, jak i ciśnienia. W rozprawie doktorskiej szerzej dyskutuje się na temat sensorów temperatury, które z powodzeniem stosowane są w badaniach biologicznych, elektronicznych, inżynieryjnych, a także procesach przemysłowych służących do kontroli temperatury układu, np. szybkości procesów katalitycznych lub postępu procesu polimeryzacji.⁴⁹⁻⁵³

W ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszy się stosowanie materiałów wzbogaconych o jony lantanowców w technikach kryminalistycznych oraz w celu zabezpieczenia materiałów przez ich podrobieniem. Stosuje się proszki luminescencyjne, wykazujące zarówno zjawisko luminescencji jak i luminescencji upkonwersyjnej, jako zamiennik powszechnie stosowanych środków daktyloskopijnych do ujawniania odcisków palców. Nieorganiczne, luminescencyjne związki domieszkowane jonami lantanowców, przygotowane w postaci roztworów, po nałożeniu w określone miejsca zabezpieczanego obiektu, mogą stanowić o jego oryginalności. Podobnie tworzy się tusze luminescencyjne do dokumentów, włókna celulozowe do odzieży czy luminescencyjne arkusze papieru, mające na celu zabezpieczenia ważnych dokumentów.⁵⁴⁻⁵⁷

Lantanowce stosuje się również w technologii, mającej umożliwić ekologiczne wykorzystywanie zasobów ziemskich. Używa się ich w panelach słonecznych, jako materiały zdolne do absorpcji promieniowania w szerokim zakresie oraz do jej późniejszej konwersji.⁵⁸⁻⁶⁰

Częstym zastosowaniem jonów lantanowców jest ich użycie w celu ochrony ludzkiego zdrowia. Nanoluminofory, mają zdolność do akumulacji w guzach nowotworowych, co stwarza możliwość ich zastosowania w bioobrazowaniu, nie tylko klasycznym, ale także tym z użyciem rezonansu magnetycznego (z wykorzystaniem np. GdF_3). Lutet jest szeroko stosowany w tomografii komputerowej, zaś lantan stosuje się do produkcji klisz rentgenowskich.⁶¹⁻⁶³

Jednak, najszerszą uwagę należy poświęcić jonom lantanowców w obszarze współczesnej zaawansowanej technologii. Materiały zawierające jony Ln stanowią podstawę współcześnie działającej elektroniki i optoelektroniki. Jony te stanowią elementy wyświetlaczy,

są stosowane jako źródła światła w kompaktowych lampach fluorescencyjnych, lampach błyskowych (skand) materiały luminescencyjne w LED, a także są źródłem promieniowania, w laserach, takich jak np. YAG: Nd³⁺. Jony lantanowców, takie jak neodym oraz dysproz mają kluczowe znaczenie w produkowaniu nowoczesnych, hybrydowych samochodów. Pierwiastki takie jak: itr, erb, terb czy iterb stosuje się w świecach zapłonowych, kuchenkach mikrofalowych, filtrach fotograficznych oraz energooszczędnych żarówkach, zaś dyski twarde komputerów zawierają w sobie dysproz. Jony te używa się także do produkcji silnych magnesów (np. magnesy neodymowe) lub materiały luminescencyjno-magnetyczne.^{30,64–69}

Luminescencja

Promieniowanie elektromagnetyczne może być absorbowane lub rozpraszane przez materię. Wyróżnia się rozpraszanie elastyczne (rozpraszanie Rayleigha) oraz nieelastyczne (rozpraszanie Ramana). Luminofory, poprzez absorbowanie promieniowania, są kolejno w stanie generować radiacyjną emisję fotonów, która nazywana jest luminescencją. Luminescencję klasyfikuje się ze względu na czynnik wzbudzający i wyróżnia się:

- bioluminescencję – reakcje enzymatyczne,
- chemiluminescencję – reakcje chemiczne,
- elektroluminescencję – przepływ prądu,
- fotoluminescencję – promieniowanie elektromagnetyczne,
- sonoluminescencję – ultradźwięki,
- termoluminescencję – energia cieplna, oraz
- mechanoluminescencję – praca mechaniczna.⁷⁰⁻⁷⁶

W wyniku absorpcji promieniowania, elektrony znajdujące się w stanie podstawowym ulegają wzbudzeniu do stanu wzbudzonego, o wyższej energii. Kolejno, mogą one powrócić do stanu podstawowego, jednocześnie emitując promieniowanie w postaci światła. Powrót elektronu na poziom o niższej energii może odbywać się na drodze różnych mechanizmów. Najczęściej do wygaszenia fononowego elektronu dochodzi poprzez relaksację bezpromienistą.⁷⁷ Odbywa się ono na drodze cieplnych drgań sieci krystalicznej i jest procesem niepożądanym, prowadzącym do wygaszenia luminescencji. Kolejnymi procesami bezpromienistymi są: przejście międzysystemowe (ISC – *ang. Inter System Crossing*)⁷⁸, przeniesienie ładunku (CT – *ang. Charge Transfer*)⁷⁹ oraz przeniesienie energii (ET – *ang. Energy Transfer*)⁸⁰. Podczas przejścia międzysystemowego, energia przekazana zostaje przekazana ze wzbudzonego stanu singletowego do wzbudzonego stanu trypletowego. Jest to proces wzbroniony, ponieważ zachodzi wraz ze zmianą multipletowości.⁷⁸ Transfer ładunku ma na celu zwiększenie intensywności emisji i występuje w układach w których znajdują się polaryzowalne atomy bogate w elektrony, np. tlen. Wzbudzenie takiego układu skutkuje przesunięciem gęstości elektronowej od atomu bogatego w elektrony do wzbudzonych orbitali jonów lantanowców. Zjawisko takie często obserwuje się w fosforanach, wanadach czy boranach, ze względu na zawarty w ich strukturze tlen. Przeniesienie ładunku widoczne jest na widmach absorpcji oraz wzbudzenia w postaci dodatkowego, szerokiego spektralnie pasma.⁷⁹ Ostatni z wcześniej wspomnianych procesów bezpromienistych, transfer energii, obserwuje się

głównie w układach domieszkowanych, zamierających dwa (lub więcej) jony lantanowców (np. Gd^{3+}/Eu^{3+} lub Ce^{3+}/Tb^{3+}). W procesie tym zachodzi przeniesienia energii skumulowanej na jonie stanowiącym donor do jonu będącego jej akceptorem. Do transferu energii dojdzie jedynie w sytuacji, gdy wzbudzone poziomy energetyczne (zarówno akceptora i donora energii) będą wykazywać podobną energię, a przerwa energetyczna pomiędzy nimi nie będzie zbyt duża, oraz poziom energetyczny akceptora znajdować się będzie poniżej poziomu donora energii.^{41-43,81} Drugim mechanizmem, umożliwiającym powrót elektronu ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego, jest relaksacja promienista. Procesowi temu towarzyszy emisja światła (fotonów). Relaksacja promienista zachodzić może na dwa sposoby:

- ze zmianą multipletowości – proces ten określa się fosforescencją, lub
- bez zmiany multipletowości – proces ten określa się fluorescencją.

Fluorescencja jest procesem dozwolonym, gdyż zachodzi bez zmiany spinowego momentu pędu elektronu. Charakteryzuje się bardzo krótkimi czasami życia stanów wzbudzanych (nanosekundy). Natomiast fosforescencja, ze względu na fakt, że jest procesem wzbronionym (zachodzi ze zmianą spinowego momentu pędu elektronu) wykazuje długi czas życia (głównie mikro- lub milisekundy).⁸²⁻⁸⁴

Do wzbudzenia jonów lantanowców dochodzi w wyniku (klasycznej) luminescencji (luminescencja stokesowska), bądź poprzez upkonwersję - konwersję energii w górę (*ang. up-conversion*, luminescencja anty-stokesowska). W klasycznej luminescencji, próbka zostaje wzbudzona przy użyciu promieniowania elektromagnetycznego o energii większej niż energia emitowana przez materiał. Jako źródła wzbudzenia często używa się promieniowania ultrafioletowego, zaś emisja obserwowana jest w zakresie światła widzialnego.⁸⁵⁻⁸⁷ W przypadku upkonwersji wzbudzenia dokonuje się przy użyciu niskoenergetycznego promieniowania podczerwonego, zaś emisję obserwuje się w zakresie wyżej energetycznego światła widzialnego. W trakcie wzbudzenia zachodzi jednoczesna lub następująca po sobie absorpcja co najmniej dwóch fotonów. Taki sposób generowania luminescencji sprzyja licznym możliwościom aplikacyjnym, ze względu na ułatwione penetrowanie tkanek przez światło podczerwone (zagadnienie szerzej omówione w rozdziale „Termometria”), a także ograniczoną autofluorescencję.⁸⁸⁻⁹⁰

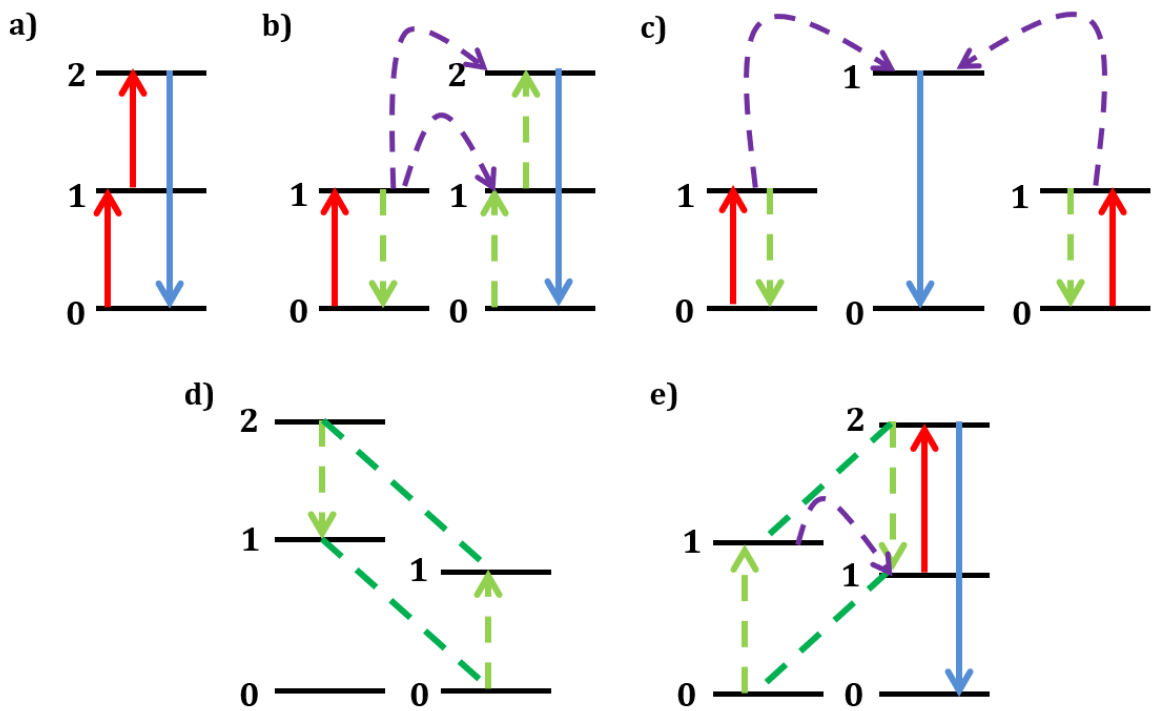
Projektując strukturę materiału, który ma wykazywać zjawisko upkonwersji, należy wziąć pod uwagę fakt, że nieorganiczne matryce nie biorą udziału w procesach konwersji energii w górę. Dlatego też materiał powinien zawierać w sobie jony aktywatorów, które mają

metastabilne stany wzbudzone, o długich czasach życia. W tym celu do struktury matrycy wbudowuje się wybrane jony lantanowców. Sam dobór matrycy nie pozostaje jednak bez znaczenia. Decydując się na określony materiał, należy wziąć pod uwagę wartość energii drgań jego sieci krystalicznej. Im niższa będzie jej wartość, tym mniejsze prawdopodobieństwo wystąpienia wygaszenia luminescencji na skutek relaksacji bezpromienistej. Drugim, równie ważnym aspektem jest stabilność fizykochemiczna matrycy. Materiał wykazujący najniższą energię fononów, ale łatwo reagujący np. z wodą z powietrza, nie będzie nadawał się do wydajnego generowania luminescencji upkonwersyjnej. Wybierając matryce należy także wziąć pod uwagę wielkość promienia jonowego kationów jej tworzących. Jony lantanowców stanowiące domieszkę matrycy nie powinny wykazywać znacząco mniejszych ani większych promieni jonowych od jonów pierwotnie znajdujących się w jej składzie, ponieważ będzie to skutkowało pojawieniem się licznych defektów w sieci krystalicznej materiału.⁹¹⁻⁹⁵ Projektując układ, należy także wziąć pod uwagę ryzyko zachodzenia przejść bezpromienistych, spowodowanych niewielką odległością pomiędzy stanami wzbudzonymi jonu lantanowca, które prowadzić mogą do obniżenia aktywności emisyjnej jonu. Aby temu zapobiec, stosuje się współdomieszkowanie z użyciem dodatkowego jonu, o wysokim współczynniku absorpcji. Pełni on funkcję sensybilizatora, a więc absorbuje promieniowanie z zakresu niskiej podczerwieni i kolejno, w wyniku procesu przeniesienia energii, oddaje ją do jonu aktywatora emisji. Ze względu na prostą strukturę poziomów wzbudzonych, a także dużą zdolność do absorbowania promieniowania o długości ≈ 975 nm najczęściej w tym celu stosuje się jon Yb^{3+} (powszechnie stosowany w badaniach spektroskopowych z użyciem wzbudzenia laserowego z zakresu bliskiej podczerwieni).^{90,90,96,97}

Mechanizmy luminescencji upkonwersyjnej

W ramach konwersji energii w górę można wyróżnić kilka podstawowych mechanizmów. Zalicza się do nich: absorpcja w stanie podstawowym (GSA, ang. *ground state absorption*), absorpcja w stanie wzbudzonym (ESA, ang. *excited state absorption*), upkonwersyjny transfer energii (ETU, ang. *energy transfer up-conversion*), kooperatywna upkonwersja (CSU, ang. *cooperative sensitization up-conversion*), relaksacja krzyżowa (CR, ang. *cross-relaxation*) i fotonowy efekt lawinowy (PA, ang. *photon avalanche*).^{51,98-104} Podstawowym procesem konwersji energii jest absorpcja w stanie podstawowym. W wyniku absorpcji fotonów przez jon pozostający w stanie podstawowym następuje jego wzbudzenie na

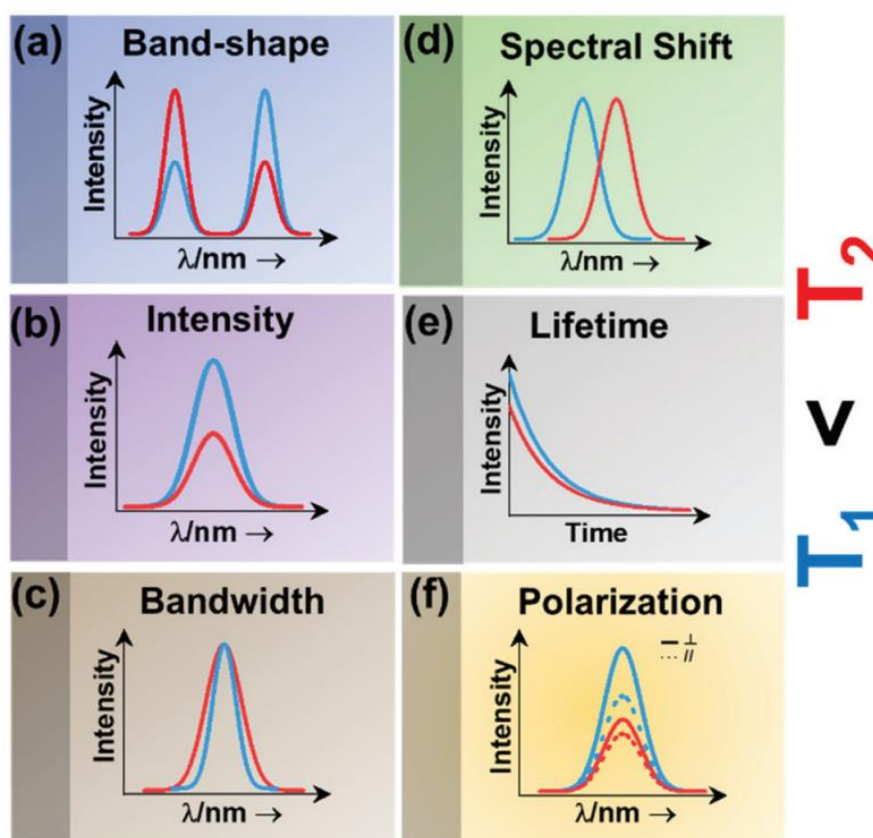
poziom o wyższej energii (poziom wzbudzony). Kolejno, jeżeli energia zostanie przeniesiona ze stanu wzbudzonego o niższej energii do stanu wzbudzonego o wyższej energii, wtedy taki proces nazywa się absorpcją w stanie wzbudzonym.¹⁰² Upkonwersyjny transfer energii przebiega podobnie jak GSA oraz ESA, jednakże zachodzi on pomiędzy dwoma jonami, leżącymi blisko siebie i mającymi zbliżone energie poziomów wzbudzonych. W procesie tym jon, będący donorem energii, jest początkowo wzbudzany ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego, a następnie przekazuje on energię do akceptora, stanowiącego w układzie jon emitujący. W tym celu często stosuje się układy zawierające takie kombinacje jonów jak: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ oraz $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$.^{85,97,105–107} W procesie kooperatywnej upkonwersji biorą udział trzy jony, przy czym dwa z nich są takie same lub bardzo podobne pod względem energii poziomów wzbudzonych. Jony te stanowią sensybilizatory, które po przejściu do stanu wzbudzonego przekazują swoją energię do trzeciego jonu, będącego emitorem luminescencji. Mechanizm ten często obserwuje się w przypadku materiałów domieszkowanych układami: $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ oraz $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, a także w złożonych materiałach typu rdzeń powłoka.¹⁰⁴ Jon Yb^{3+} spełnia rolę sensybilizatora. Relaksacja krzyżowa, podobnie jak w przypadku kooperatywnej upkonwersji, występuje zarówno dla takich samych jonów, jak i jonów wykazujących zbliżony rozkład poziomów energetycznych konfiguracji 4f. Zachodzi pomiędzy poziomami wzbudzonymi tych jonów. Po przeniesieniu energii od jednego jonu, do drugiego, ten pierwszy ulega dezaktywacji do niższego stanu wzbudzonego, zaś drugi wzbudzeniu do wyższego poziomu energetycznego.¹⁰³ Ostatni wspomniany wcześniej proces, czyli fotonowy efekt lawinowy, stanowi skomplikowany mechanizm przenoszenia energii pomiędzy licznymi stanami wzbudzonymi. Najczęściej zachodzi pomiędzy stanem podstawowym a pierwszym, drugim i trzecim stanem wzbudzonym.⁹⁸ Wszystkie opisane mechanizmy zostały przedstawione na Rysunku 4.



Rys 4. Schematy mechanizmów procesu up-konwersji: (a) absorpcja w stanie podstawowym (strzałka od 0 do 1) oraz wzbudzonym (strzałka od 1 do 2), (b) up-konwersyjny transfer energii, (c) kooperatywna up-konwersja, (d) relaksacja krzyżowa, (e) fotonowy efekt lawinowy.⁹⁸⁻¹⁰⁴

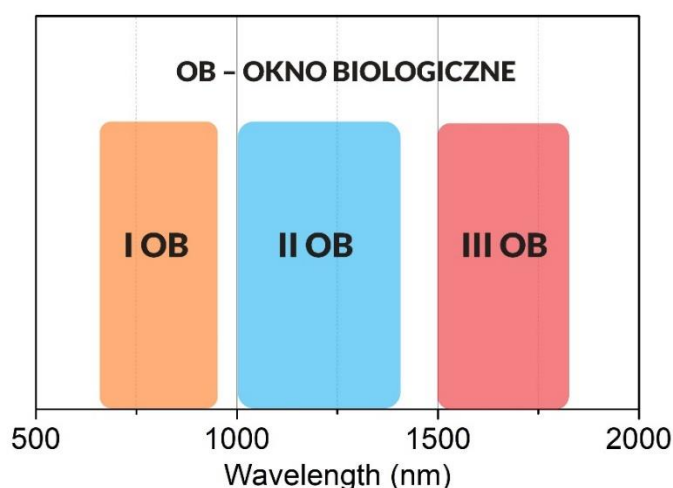
Termometria

Współcześnie opracowywane czujniki wysokiej temperatury oparte są o jony lantanowców, takie jak Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} i Nd^{3+} , które mogą być osadzone w różnych matrycach związków nieorganicznych (np. Gd_2O_3 , Al_2O_3 , YF_3 , YVO_4 i NaYF_4). W przypadku niektórych jonów lantanowców obserwuje się temperaturowo zależne zmiany ich właściwości fotofizycznych. W warunkach wzrastającej temperatury obserwuje się przesunięcia spektralne maksimum pasma, zmiany intensywności pasm emisyjnych, różne stosunki intensywności pasm, zmiany długości czasów życia luminescencji, różną efektywność procesów przeniesienia energii i przeniesienia ładunku, oraz zmianę polaryzacji. Wraz ze zmianą temperatury obserwuje się także zmiany strukturalne i morfologiczne, wynikające z oddziaływania na produkt wiązką lasera o wysokiej gęstości fotonowej. Skrócenie czasów emisji tłumaczy się wygaszaniem luminescencji spowodowanym wzrostem temperatury, w której obserwuje się wzmocnione procesy relaksacji wielo-fononowej.^{49,108–115}



Rys 5. Temperaturowo zależne zmiany, wykorzystywane w termometrii luminescencyjnej: (a) kształt pasma, (b) intensywność, (c) szerokość pasma, (d) przesunięcie spektralne, (e) czas życia i (f) polaryzacja.¹¹⁵

Układy oparte o jony Ln wykazujące zjawisko upkonwersji są szczególnie pożądane z punktu widzenia badań biologicznych. Materiały te umożliwiają wzbudzenie oraz emisję w zakresie tzw. okien biologicznych. Oknami biologicznymi nazywa się zakresy spektralne, w których czynniki przeszkadzające, takie jak pochłanianie oraz rozpraszanie promieniowania przez tkanki ludzkiego ciała (krew, skórę), są mniej aktywne. Przy zastosowaniu luminescencji ze wzbudzeniem w zakresie spektralnym UV lub widzialnym, znaczna część promieniowania zostanie pochłaniana lub rozproszona przez otaczające tkanki (krew, skórę), zmniejszając efektywność wzbudzenia jonów wbudowanych w strukturę takich nanotermometrów, dlatego też wyeliminowanie tych czynników przeszkadzających jest kluczowe z punktu widzenia przeprowadzenia badań biologicznych. Wyróżnia się trzy okna biologiczne a ich zakresy spektralne dotyczą kolejno: 650 – 950 nm, 1000 – 1400 nm oraz 1500 – 1800 nm.^{108,112,113,116}



Rys 6. Zakresy spektralne okien biologicznych.

Sensory optyczne, oparte o jony lantanowców, umożliwiają kontrolę temperatury na podstawie analizy zmian stosunku intensywności pasm związanych z ich termicznie i nietermicznie sprzężonymi poziomami. W przypadku dwóch termicznie sprzężonych poziomów, gdy energia tych poziomów niewiele się różni (do $\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$), na skutek dostarczenia dodatkowej energii termicznej, foton może przejść z poziomu o niższej energii do poziomu o wyższej energii. Spowoduje to, widoczne na widmie emisyjnym, zmniejszenie intensywności pasma o niższej energii i pojawienie się (lub wzrost intensywności) pasma o wyższej energii. Termometry, bazujące na układach wykazujących rozkład boltzmannowski (równanie 1), nazywane są termometrami typu Boltzmann.^{112,113,117}

$$LIR \equiv \frac{I_2}{I_1} = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1)$$

gdzie LIR jest stosunkiem intensywności luminescencji pasm o wyższej energii (I_2 ; 525 nm) i o niższej energii (I_1 ; 552 nm); ΔE jest wielkością przerwy energetycznej pomiędzy poziomami I_2 i I_1 ; k_B jest stałą Boltzmanna; T jest temperaturą bezwzględną; a B jest stałą, która zależy od szybkości całkowitej emisji spontanicznej i degeneracji poziomów emitujących.

Drugą grupą termometrów są sensory bazujące na analizie zmian intensywności pasm pochodzących od poziomów nietermalizowanych jonów lantanowców. W takich układach obserwuje się zależne od temperatury szybkości wygaszania bądź przeniesienia energii. Zmiany te wykazują często liniowe zależności zmian intensywności pasm, które z sukcesem mogą być skorelowane ze wzrostem temperatury.

Optymalny nanotermometr powinien wykazywać wysoką czułość względną i dobrą rozdzielczość temperaturową. Czułość względną termometrów luminescencyjnych opartych o poziomy termalizowane jest ograniczona wewnętrznie różnicą energii pomiędzy tymi poziomami. Czułość absolutną (S_a) oblicza się na podstawie równania 2. Parametr ten jest zwykle wyrażany w K^{-1} .¹¹⁰

$$S_a = \frac{dLIR}{dT} \quad (2)$$

Czułość względną (S_r) wyznacza się na podstawie równania 3. Parametr ten pokazuje jak zmienia się wartość analizowanego parametru termometrycznego (LIR) na 1 K. Czułość względna wyrażana jest w $\%K^{-1}$.¹¹⁰

$$S_r = 100\% \times \frac{dLIR}{dT} \frac{1}{LIR} \quad (3)$$

Rozdzielczość temperaturową (δT) wyznacza się zgodnie z równaniem 4.¹¹⁰

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\delta LIR}{LIR} \quad (4)$$

δLIR jest niepewnością wyznaczenia parametru LIR, która jest określona z równania 5.¹¹⁰

$$\delta LIR = LIR \times \sqrt{\left(\frac{\delta I_1}{I_1}\right)^2 + \left(\frac{\delta I_2}{I_2}\right)^2} \quad (5)$$

gdzie: $\delta I_{1,2}$ jest intensywnością szumu, a $I_{1,2}$ jest intensywnością sygnału pasm.

Celem przeprowadzenia pomiarów w wysokiej temperaturze stosuje się komory termostatyczne, kąpiele grzewcze, kriostaty, piece rurowe itp. Kalibracje temperatury wykonuje się przy pomocy tradycyjnego czujnika temperatury, np. termopary. Ze względu na

dostępność oraz niski koszt zakupu, najczęściej do badań ciał stałych wykorzystuje się piece rurowe. Urządzenia te są proste w obsłudze i zapewniają wysoką stabilność i dokładność pomiaru na poziomie co najmniej 1 K. Próbkę stałą mocuje się pomiędzy dwoma kawałkami szkła lub kwarcu w środku rury pieca. W przypadku, gdy próbka znajduje się w formie koloidu, stosuje się układ podobny do termostatycznej łaźni grzewczej wyposażonej w system mieszania, w celu uniknięcia sedymentacji cząstek i zapewnienia ich jednorodnego rozmieszczenia podczas pomiarów. Próbka jest napromieniowana np. skupioną wiązką lampy UV lub wiązką laserową, a następnie sygnał luminescencji zostaje skupiony na szczelinie spektrometru sprzężonego z detektorem (PMT lub kamera CCD). Warto zauważyć, że w przypadku zastosowania wysokoenergetycznego źródła światła, np. skupionej wiązki laserowej, ważne jest, aby moc lasera (gęstość mocy) była na tyle niska, aby uniknąć wzrostu temperatury próbki spowodowanego nagrzewaniem się materiału. Wymóg ten jest spełniony wówczas, gdy nie występuje indukowana laserem termalizacja poziomów. Brak termalizacji potwierdzają niezmiennie w danej temperaturze współczynniki pasmowe przejść termalizowanych.⁵³

Większość doniesień dotyczących termometrii luminescencyjnej jonów lantanowców koncentruje się na wykorzystaniu poziomów termalizowanych jonów lantanowców, analizując ich emisję w zakresie światła widzialnego oraz bliskiej podczerwieni (poniżej ≈ 950 nm). Znane są termometry oparte o stosunki intensywności pasm emisyjnych jonów: Pr^{3+} 522/537 nm ($^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5/{}^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$), 586/603 nm ($^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_6/{}^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$) i 700/723 nm ($^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{F}_4/{}^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$); Ho^{3+} 444/482 nm ($^5\text{F}_1, ^5\text{G}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8/{}^5\text{F}_{2,3}, ^3\text{K}_8 \rightarrow ^5\text{I}_8$); Er^{3+} 525/545 nm ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}/{}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$); Nd^{3+} 805/872 nm ($^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}/{}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$) i 755/805 nm ($^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}/{}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$); Eu^{3+} 555/614 nm ($^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1/{}^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) i 538/595 nm ($^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1/{}^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$); Sm^{3+} 531/566 nm ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^3\text{H}_{5/2}/{}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$). Znane są także układy jedno- i wielodomieszkowane, bazujące na poziomach nietermalizowanych. Przykładem układu jednodomieszkowanego, może być termometr oparty o stosunek intensywności pasm emisyjnych jonów Ho^{3+} 750/650 nm ($^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8/{}^2\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$), lub jonów Dy^{3+} 410/510 nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow 6\text{H}_{15/2}/{}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$) i 410/460 nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow 6\text{H}_{15/2}/{}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$), zaś układu współdomieszkowanego układ Yb^{3+} , Er^{3+} i Tm^{3+} wykorzystujący stosunki intensywności pasm $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 1000/1230 nm ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}/{}^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_6$), oraz pasm $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 1000/1550 nm ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}/{}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$).¹¹⁸⁻¹²⁴

Sensory temperatury oparte o jony lantanowców są z powodzeniem stosowane w badaniach biologicznych, elektronicznych, inżynierskich, a także procesach przemysłowych

służących do kontroli temperatury układu, np. szybkości procesów katalitycznych lub postępu procesu polimeryzacji.^{53,108,113,114,116}

Metodyka

Metody syntezy użyte w pracach badawczych

Istnieją dwie strategie otrzymania nanomateriałów: top-down oraz bottom-up. Strategia top-down opiera się na rozdrabnianiu gruboziarnistego materiału, na skutek zastosowania procesu ucierania, kruszenia lub mielenia w młynach kulowych. Otrzymane w ten sposób nanomateriały charakteryzują się dużym rozrzutem wielkości oraz niejednorodnym kształtem ziaren, dlatego też znajdują zastosowanie głównie w przemyśle. W celu otrzymania nanomateriałów, użytych w niniejszej rozprawie doktorskiej, została użyta technika bottom-up. Umożliwia ona otrzymanie nanomateriału dzięki łączeniu się prekursorów tj. jonów oraz atomów w większe agregaty. Ze względu na to, że do agregacji dochodzi najczęściej w środowisku wodnym, metody te nazywane są metodami mokrymi. Materiały otrzymane w ten sposób charakteryzuje duża homogeniczność, mały rozrzut wielkości oraz niewielka aglomeracja.

Metoda strąceniowa

Synteza strąceniowa jest jedną z najczęściej stosowanych metod w celu otrzymania nanomateriałów. W metodzie poprzez dodanie odczynnika strącającego doprowadza się do kontrolowanego wytrącenia nierozpuszczalnego osadu, najczęściej białego koloru. Metoda ta umożliwia otrzymanie większości soli lantanowców. Jako czynnik strącający bardzo często stosuje się NH_4F , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ czy NH_4VO_3 . W trakcie syntezy, w celu uniknięcia aglomeracji cząstek, stosuje się antyaglomeranty, takie jak glikol polietylenowy czy gliceryna.^{20,86,102,125} Rozmiar krystalitów można kontrolować poprzez manipulowanie warunkami doświadczalnymi reakcji: tj. stężeniem użytych reagentów i/lub czasem prowadzenia reakcji chemicznej. Bardzo ważnym czynnikiem jest także zastosowany podczas syntezy rozpuszczalnik. Udowodniono m.in., że synteza LaF_3 przeprowadzona w środowisku wodnym pozwala na otrzymanie dużo większych kryształów, niż w przypadku syntezy w środowisku zawierającym etanol.²¹

Metoda strąceniowa wykazuje szereg zalet, jak: prostota przeprowadzenia syntezy oraz jej krótki czas trwania, możliwość przeprowadzenia całego procesu w jednym naczyniu

reakcyjnym, wysoka jednorodność uzyskanych ziaren, a także niewielki rozrzut ich wielkości. Odpowiednio dobrane reagenty, do których należy m.in. kwas cytrynowy czy etylenodiaminaoctowy, poprzez wzbogacenie powierzchni otrzymanego związku o zaadsorbowane grupy hydrofilowe, mogą stanowić podłoże do przeprowadzenia dalszej modyfikacji związku, a także polepszają jego zdolność do tworzenia stabilnych koloidów. Metody te mają także pewne mankamenty. Otrzymane nanomateriały często charakteryzuje niska intensywność luminescencji, która jest następstwem wystąpienia w sieci krystalicznej licznych defektów, a także występowania powierzchniowego wygaszenia luminescencji. W celu przezwyciężenia tej przeszkody, należy zwiększyć krystaliczność otrzymanego materiału, co można osiągnąć poprzez jego wypalenie w wysokiej temperaturze, bądź poddanie go rekrytalizacji przy użyciu warunków hydrotermalnych.

Metoda hydrotermalna

W celu zapewnienia wysokiej krystaliczności produktów stosuje się metodę hydrotermalną. Proces odbywa się w reaktorze w inertnych naczyniach (najczęściej są to naczynia teflonowe), w warunkach wysokiego ciśnienia (10-100 bar) oraz wysokiej temperatury (do 300 °C). Metoda ta bazuje na reakcjach zachodzących pomiędzy substancjami, które mają stanowić finalny produkt reakcji, a rozpuszczalnikiem, a także zjawisku hydrolizy oraz rekrytalizacji wytrąconych materiałów. Początkowo w układzie reakcyjnym dochodzi do utworzenia dużej ilości zarodków krystalicznych, które następnie w procesie dojrzewania Ostwalda ulegają niehomogenicznej zmianie struktury. W następstwie tego, rozpuszczeniu ulegają krystality niewielkiej wielkości, a następnie dochodzi do osadzania rozpuszczonego materiału na powierzchni pozostałych w roztworze krystalitów, co umożliwia ich wzrost. W metodzie hydrotermalnej rozpuszczalnikiem jest woda, ale dopuszcza się także użycie innego rozpuszczalnika, np. alkoholi polihydroksylowe (glikol, gliceryna), wtedy metoda ta nosi nazwę solwotermalnej.^{107,126-128}

Metoda hydrotermalna prowadzi do uzyskania materiałów charakteryzujących się dużym uporządkowaniem struktury wewnętrznej, która skutkuje intensywną emisją tych nanoluminoforów. Co więcej, stosując tę metodę, można wpłynąć na otrzymanie jednorodnej morfologii materiału, a także mały rozrzut jego wielkości.¹²⁶

Najważniejsze metody charakterystyki użyte w pracy doktorskiej

Spektrofluorymetria

Metoda ta polega na badaniu promieniowania elektromagnetycznego emitowanego przez materiał pod wpływem promieniowania wzbudzającego. Zjawisko luminescencji opiera się na trzech etapach. W pierwszym z nich, elektrony znajdujące się w stanie podstawowym, pochłaniają energię pochodzącą od padającego na nie promieniowania. Kolejno, elektrony wykazujące wyższą niż początkowo energię, mogą obsadzić stany wybudzone. W ostatnim etapie, poprzez relaksację promienistą, elektrony wracają do stanów podstawowych, emitując przy tym światło, którego energia równa jest energii przerwy energetycznej pomiędzy poziomem wzbudzonym, a poziomem podstawowym.^{71,129-131} Emitowane fotony trafiają do detektora, gdzie są przekształcane na sygnał elektryczny, w celu obrazowania widma emisji. Jako źródło promieniowania wzbudzającego stosuje się lasery ciągłe lub impulsowe, a także lampy (np. ksenonowe).⁷¹ Długość fali promieniowania wzbudzającego dobiera się w zależności od charakterystyki materiału. Jeśli materiał generuje klasyczną, stokesowską luminescencję, jako promieniowanie wzbudzające stosuje się promieniowanie o wyższej energii (krótszej długości fali, najczęściej jest to ultrafiolet), niż promieniowanie emitowane przez materiał. W przypadku materiałów upkonwersyjnych, wykazujących luminescencję anty-stokesowską, w których dochodzi o konwersji energii, jako źródło wzbudzania stosuje się niskoenergetyczne promieniowanie, często z zakresu NIR, natomiast emisję obserwuje się w zakresie światła o wyższej energii (niższej długości fali). Zdolne do konwersji energii w górę są m.in. materiały współdomieszkowane jonami lantanowców, takimi jak: $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$. Emisję można obserwować w całym zakresie promieniowania elektromagnetycznego, od ultrafioletu, poprzez światło widzialne do podczerwonego. Widma emisji są charakterystyczne dla badanych związków, dzięki czemu umożliwiają detekcję określonych jonów, związków kompleksowych lub grup funkcyjnych. Kształt widm emisji oraz to przy jakiej długości fali zaobserwuje się piki zależy od właściwości absorpcyjnych oraz emisyjnych indywidualów, z których materiał jest zbudowany. W spektroskopii luminescencyjnej wykorzystuje się przede wszystkim pomiary widm emisji oraz widm wzbudzenia.^{58,129,132,133}

Wykonując pomiary krzywych zaniku oraz narostu luminescencji, można pozyskać informacje na temat emisyjnych czasów życia, kinetyki oraz mechanizmów procesów energetycznych zachodzących w materiale. W przypadku nanomateriałów, w których obserwuje się duży stosunek powierzchni do objętości, jony powierzchniowe znajdują się często w innym otoczeniu koordynacyjnym, niż te zlokalizowane wewnątrz materiału. Odmienne otoczenie koordynacyjne przekłada się na różnice w emisyjnym czasie życia, które w profilu krzywej zaniku luminescencji widoczne jest jako druga składowa.

Aby wyznaczyć wydajność kwantową luminescencji, będącą miarą ilościową efektywności zachodzącego procesu, należy przeanalizować stosunek zaabsorbowanych i wyemitowanych przez próbkę fotonów. Wydajność absolutna opiera się na zliczeniu liczby zaobserwowanych fotonów, podczas gdy wydajność względna szacowana jest na podstawie porównania ze wzorcem literaturowym. Badając zmianę intensywności luminescencji w funkcji gęstości promieniowania wzbudzającego można ustalić liczbę fotonów biorących udział w procesie.

Barwa emisji ma kluczowe znaczenie dla otrzymywania współczesnych urządzeń optoelektronicznych. W celu jej dokładnego definiowania, stosuje się wyznaczanie koordynat na diagramie chromatyczności. Wyznaczanie to bazuje na zarejestrowanych widmach emisji i ustalonych wzorach matematycznych i pozwala pozyskać informacje nie tylko na temat barwy, ale także jej czystości i temperatury. Liczbowe porównanie koloru światła, emitowanego przez próbki, jest także kluczowe dla materiałów wykazujących efekt przestrajalnej luminescencji, czyli zmianę koloru emitowanego przez próbkę światła, na skutek modyfikacji parametrów pomiarowych.

Dyfraktometria proszkowa – XRD (*ang. X-Ray Diffraction*)

Analiza XRD zaliczana jest o metod analitycznych, powszechnie stosowanych w krystalografii. Jej wykorzystanie, do analizy substancji w ciele stałym, umożliwia poznanie struktury krystalicznej, wymiarów jej komórki elementarnej oraz przynależności do grupy przestrzennej badanego związku. W trakcie analizy, badany materiał podlega naświetlaniu monochromatycznym promieniowaniem rentgenowskim, najczęściej o długości fali $\lambda = 0,154$ nm. Promieniowanie to ulega odbiciu od płaszczyzn sieciowych próbki i zostaje zarejestrowane przez detektor (pod kątem θ). Aby umożliwić rejestrację promieniowania odbitego od wszystkich płaszczyzn materiału, próbka pozostaje w ciągłym ruchu, zmieniając kąt padania na nią światła. W wyniku tych procesów otrzymuje się dyfraktogram, składający się z zależności intensywności refleksów od wartości kątów 2θ . Kolejnym etapem analizy jest porównanie otrzymanego dyfraktogramu, z tymi znajdującymi się w dostępnych bazach krystalograficznych w celu zidentyfikowania otrzymanej struktury.¹³⁴

Stosując równanie Scherrera, w oparciu o wyniki analizy XRD, można oszacować rozmiar cząstek (D) otrzymanego materiału.

$$D = \frac{k\lambda}{\cos \theta \sqrt{\beta^2 + \beta'^2}}$$

gdzie, K to współczynnik kształtu (≈ 0.9 dla materiałów sferycznych), λ – długość fali promieniowania, β – szerokość refleksu w połowie jego wysokości, β' – efekt aparaturowy, θ – kąt odbłyску.¹³⁵

Obliczenia z wykorzystaniem równania Scherrera dają miarodajne wyniki dla cząstek, których rozmiar nie przekracza 100 nm. Jeśli dyfraktogram składa się z wąskich refleksów, wskazuje to na wysoką krystaliczność otrzymanych materiałów, a także na ich mikrometryczny rozmiar. W przypadku nanomateriałów obserwuje się znaczne poszerzenie refleksów. W dyfraktogramach materiałów domieszkowanych obserwuje się przesunięcia refleksów względem ich położenia w stosowanym wzorcu. Dzieje się tak wówczas, gdy wbudowywany jon ma większy bądź mniejszy promień niż jon matrycy.¹³⁵

Transmisyjna mikroskopia elektronowa – TEM (ang. Transmission Electron Microscopy)

Technika ta umożliwia obrazowanie struktury oraz morfologii cząstek, których rozmiar uniemożliwia ich analizę przy wykorzystaniu klasycznie mikroskopii optycznej. Dodatkowo pozwala ona na ustalenie rozmiaru ziaren oraz ich stopnia aglomeracji i homogeniczności. Zasada działania opiera się na wygenerowaniu wiązki elektronów za pośrednictwem źródła elektronowego oraz skolimowaniu i ogniskowaniu tej wiązki, przez soczewki elektromagnetyczne, w celu uzyskania obrazu możliwie najlepszej jakości. Elektrony wchodzące w skład wiązki posiadają taką samą energię, która zazwyczaj mieści się w zakresie 80-300 keV. W celu wykonania analizy przygotowuje się koloidalny roztwór badanego materiału, który następnie nanosi się na miedziane siateczki pokryte amorficznym węglem. Na tak przygotowaną próbkę kieruje się wiązkę elektronów, które padając na nią, ulegają rozproszeniu, bądź przechodzą przez nią by następnie trafić do detektora. To, jak duża część wiązki przejdzie przez próbkę zależy od jej składu oraz gęstości. W przypadku nieprzepuszczalnych dla promieniowania cząstek, takich jak metale ciężkie, na których elektrony ulegają silnemu rozproszeniu, na obrazie obserwuje się ciemne punkty. Jasne obszary obrazu wskazują na materiały o niskiej gęstości w skład których zazwyczaj wchodziły pierwiastki lekkie.^{136–138}

Układ służący do pomiarów TEM można modyfikować poprzez wykorzystanie różnych detektorów. Użycie ich może pozwolić na pozyskanie większej ilości informacji, takich jak skład jakościowy oraz przybliżony skład ilościowy analizowanej próbki. W tym celu stosuje się detektor czuły na emisję promieniowania rentgenowskiego EDX (*ang. energy dispersive X-ray analysis*).

Skaningowa mikroskopia elektronowa – SEM (ang. Scanning Electron Microscope)

Skaningowa mikroskopia elektronowa jest jednym z najbardziej zaawansowanych narzędzi badawczych umożliwiających analizę powierzchni próbek o mikro- i nano-rozmiarze. W przeciwieństwie do metody TEM, obrazowanie przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej, opiera się na rozpraszaniu i odbiciu elektronów. W tym celu układ elektrooptyczny mikroskopu, składając się z soczewek elektromagnetycznych, generuje wiązkę elektronową o długości pikometrów. Na powierzchni badanego materiału dochodzi do zaabsorbowania, rozproszenia lub odbicia padających elektronów. Do detektora trafia sygnał w postaci elektronów wtórnych lub wstecznie rozproszonych. Elektrony pierwotnie rozproszone wstecznie, to te, które w wyniku sprężystego rozpraszania przez atomy próbki, zmieniły swój kierunek ruchu o więcej niż 90° . To one dają sygnał elektronów wstecznie rozproszonych. Pozostałe elektrony pierwotne, które zostają zaabsorbowane przez badany materiał, zostaje rozproszona niesprężysto i wytraca swoją energię. W związku z wystąpieniem tego zjawiska, najważniejszy w elektronowej mikroskopii skaningowej sygnał pochodzi od elektronów wtórnych, będących elektronami niskoenergetycznymi (ich energia jest mniejsza niż 50 eV). Rejestrowane zmiany intensywności światła odbitego pozwalają na uzyskanie obrazu powierzchni w dużej rozdzielczości ≈ 1 nm. W celu poprawy rozdzielczości otrzymanych wyników stosuje się manipulowanie wartością napięcia przyspieszającego wiązkę elektronów. Pozwala to na uzyskanie powiększonego o nawet 3 mln razy obrazu. Analizy odbywają się w warunkach ciśnienia 10^{-7} Pa.^{34,139}

Literatura

- (1) Park, M. V. D. Z.; Neigh, A. M.; Vermeulen, J. P.; de la Fonteyne, L. J. J.; Verharen, H. W.; Briedé, J. J.; van Loveren, H.; de Jong, W. H. The Effect of Particle Size on the Cytotoxicity, Inflammation, Developmental Toxicity and Genotoxicity of Silver Nanoparticles. *Biomaterials* **2011**, *32* (36), 9810–9817. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.08.085>.
- (2) Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44* (48), 7852–7872. <https://doi.org/10.1002/anie.200500766>.
- (3) Yoon, J.; Shin, M.; Lee, T.; Choi, J. W. Highly Sensitive Biosensors Based on Biomolecules and Functional Nanomaterials Depending on the Types of Nanomaterials: A Perspective Review. *Materials (Basel)*. **2020**, *13* (2), 1–21. <https://doi.org/10.3390/ma13020299>.
- (4) Jeevanandam, J.; Barhoum, A.; Chan, Y. S.; Dufresne, A.; Danquah, M. K. Review on Nanoparticles and Nanostructured Materials: History, Sources, Toxicity and Regulations. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9* (1), 1050–1074. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.98>.
- (5) Xue, X.; Wang, F.; Liu, X. Emerging Functional Nanomaterials for Therapeutics. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (35), 13107–13127. <https://doi.org/10.1039/c1jm11401h>.
- (6) Zeng, S.; Baillargeat, D.; Ho, H. P.; Yong, K. T. Nanomaterials Enhanced Surface Plasmon Resonance for Biological and Chemical Sensing Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (10), 3426–3452. <https://doi.org/10.1039/c3cs60479a>.
- (7) Skumryev, V.; Stoyanov, S.; Zhang, Y.; Hadjipanayis, G.; Givord, D.; Nogués, J. Beating the Superparamagnetic Limit with Exchange Bias. *Nature* **2003**, *423* (6942), 850–853. <https://doi.org/10.1038/nature01687>.
- (8) Ostrikov, K.; Neyts, E. C.; Meyyappan, M. Plasma Nanoscience: From Nano-Solids in Plasmas to Nano-Plasmas in Solids. *Adv. Phys.* **2013**, *62* (2), 113–224. <https://doi.org/10.1080/00018732.2013.808047>.
- (9) Chang, S.; Guo, X.; Ni, X. Optical Metasurfaces: Progress and Applications. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2018**, *48*, 279–302. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070616-124220>.
- (10) Runowski, M. Nanotechnologia – Nanomateriały, Nanocząstki i Wielofunkcyjne Nanostruktury Typu Rdzeń / Powłoka. *Chemik* **2014**, *68* (9), 766–770.
- (11) Zamborini, F. P.; Bao, L.; Dasari, R. Nanoparticles in Measurement Science. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (2), 541–576. <https://doi.org/10.1021/ac203233q>.
- (12) Tohver, V.; Smay, J. E.; Braem, A.; Braun, P. V.; Lewis, J. A. Nanoparticle Halos: A New Colloid Stabilization Mechanism. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2001**, *98* (16), 8950–8954. <https://doi.org/10.1073/pnas.151063098>.
- (13) Xiao, X.; Yu, H.; Jin, H.; Wu, M.; Fang, Y.; Sun, J.; Hu, Z.; Li, T.; Wu, J.; Huang, L.;

- Gogotsi, Y.; Zhou, J. Salt-Templated Synthesis of 2D Metallic MoN and Other Nitrides. *ACS Nano* **2017**, *11* (2), 2180–2186. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b08534>.
- (14) Einarsrud, M. A.; Grande, T. 1D Oxide Nanostructures from Chemical Solutions. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (7), 2187–2199. <https://doi.org/10.1039/c3cs60219b>.
- (15) Hesse, S.; Schäffel, C.; Mohr, H. U.; Katzschmann, M.; Büchner, H. J. Design and Performance Evaluation of an Interferometric Controlled Planar Nanopositioning System. *Meas. Sci. Technol.* **2012**, *23* (7). <https://doi.org/10.1088/0957-0233/23/7/074011>.
- (16) Subramanian, V.; Semenzin, E.; Hristozov, D.; Marcomini, A.; Linkov, I. Sustainable Nanotechnology: Defining, Measuring and Teaching. *Nano Today* **2014**, *9* (1), 6–9. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.01.001>.
- (17) Wang, X.; Zhuang, J.; Peng, Q.; Li, Y. A General Strategy for Nanocrystal Synthesis. *Nature* **2005**, *437* (7055), 121–124. <https://doi.org/10.1038/nature03968>.
- (18) Schmidt, O. G.; Deneke, C.; Nakamura, Y. Nanotechnology – Bottom-up Meets Top-Down. **2002**, 231–232.
- (19) Lu, H.; Tang, S. Y.; Yun, G.; Li, H.; Zhang, Y.; Qiao, R.; Li, W. Modular and Integrated Systems for Nanoparticle and Microparticle Synthesis—A Review. *Biosensors* **2020**, *10* (11), 1–34. <https://doi.org/10.3390/BIOS10110165>.
- (20) Goderski, S.; Runowski, M.; Stopikowska, N.; Lis, S. Luminescent-Plasmonic Effects in GdPO₄:Eu³⁺ Nanorods Covered with Silver Nanoparticles. *J. Lumin.* **2017**, *188*, 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.04.008>.
- (21) Pi, D.; Wang, F.; Fan, X.; Wang, M.; Zhang, Y. Luminescence Behavior of Eu³⁺ Doped LaF₃ Nanoparticles. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2005**, *61* (11–12), 2455–2459. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.09.009>.
- (22) Malik, M. A.; Wani, M. Y.; Hashim, M. A. Microemulsion Method: A Novel Route to Synthesize Organic and Inorganic Nanomaterials. 1st Nano Update. *Arab. J. Chem.* **2012**, *5* (4), 397–417. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.027>.
- (23) Ganguli, A. K.; Ahmad, T.; Vaidya, S.; Ahmed, J. Microemulsion Route to the Synthesis of Nanoparticles. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80* (11), 2451–2477. <https://doi.org/10.1351/pac200880112451>.
- (24) Opuchovic, O.; Kreiza, G.; Senvaitiene, J.; Kazlauskas, K.; Beganskiene, A.; Kareiva, A. Sol-Gel Synthesis, Characterization and Application of Selected Sub-Microsized Lanthanide (Ce, Pr, Nd, Tb) Ferrites. *Dye. Pigment.* **2015**, *118*, 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.03.017>.
- (25) Dubnikova, N.; Garskaite, E.; Pinkas, J.; Bezdicka, P.; Beganskiene, A.; Kareiva, A. Sol-Gel Preparation of Selected Lanthanide Aluminium Garnets. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, *55* (2), 213–219. <https://doi.org/10.1007/s10971-010-2235-4>.
- (26) Li, C.; Yang, J.; Yang, P.; Lian, H.; Lin, J. Hydrothermal Synthesis of Lanthanide Fluorides LnF₃ (Ln = La to Lu) Nano-/Microcrystals with Multifunctional Structures and Morphologies. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (13), 4317–4326. <https://doi.org/10.1021/cm800279h>.

- (27) Zhu, H.; Jin, D.; Zhu, L.; Yang, H.; Yao, K.; Xi, Z. A General Hydrothermal Route to Synthesis of Nanocrystalline Lanthanide Stannates: $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La-Yb}$). *J. Alloys Compd.* **2008**, *464* (1–2), 508–513. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.024>.
- (28) Bünzli, J. C. G. Lanthanide Photonics: Shaping the Nanoworld. *Trends Chem.* **2019**, *1* (8), 751–762. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.05.012>.
- (29) Sales, B.C.; Gschneidner, Jr K.A.; Bunzli, J.C.G.; Pecharsky, V.K.; Handbook on the physics and chemistry of rare earths. **2003**, *Filled Skutterudites*, Elsevier.
- (30) Suta, M.; Wickleder, C. Synthesis, Spectroscopic Properties and Applications of Divalent Lanthanides Apart from Eu^{2+} . *J. Lumin.* **2019**, *210*, 210–238. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.02.031>.
- (31) Stefani, R.; Maia, A. D.; Teotonio, E. E. S.; Monteiro, M. A. F.; Felinto, M. C. F. C.; Brito, H. F. Photoluminescent Behavior of $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{RE}^{2+}$ ($\text{RE}=\text{Sm}$ and Eu) Prepared by Pechini, Combustion and Ceramic Methods. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179* (4), 1086–1092. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.01.006>.
- (32) Ozkendir, O. M.; Gundogmus, H.; Saiyasombat, C. Crystal and Electronic Structure of $(\text{Y,Pr})_x\text{Sm}_{1-x}\text{BO}_3$ Oxide. *J. Electron. Mater.* **2018**, *47* (3), 2050–2056. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-6010-y>.
- (33) Heidenreich, N.; Waitschat, S.; Reinsch, H. Investigation of the Kinetic Stabilization of a Ce^{4+} -Based MOF by in-Situ Powder X-Ray Diffraction. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2018**, *644* (24), 1826–1831. <https://doi.org/10.1002/zaac.201800354>.
- (34) Zheng, T.; Runowski, M.; Woźny, P.; Lis, S. Influence of Matrix on the Luminescence Properties of $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ Doped Strontium Borates: SrB_4O_7 , SrB_2O_4 and $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2$, Exhibiting Multicolor Tunable Emission. *J. Alloys Compd.* **2020**, *822*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153511>.
- (35) De Sousa Filho, P. C.; Lima, J. F.; Serra, O. A. From Lighting to Photoprotection: Fundamentals and Applications of Rare Earth Materials. *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *26* (12), 2471–2495. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150328>.
- (36) Ferru, G.; Reinhart, B.; Bera, M. K.; Olvera De La Cruz, M.; Qiao, B.; Ellis, R. J. The Lanthanide Contraction beyond Coordination Chemistry. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22* (20), 6899–6904. <https://doi.org/10.1002/chem.201601032>.
- (37) Hughes, I. D.; Däne, M.; Ernst, A.; Hergert, W.; Lüders, M.; Poulter, J.; Staunton, J. B.; Svane, A.; Szotek, Z.; Temmerman, W. M. Lanthanide Contraction and Magnetism in the Heavy Rare Earth Elements. *Nature* **2007**, *446* (7136), 650–653. <https://doi.org/10.1038/nature05668>.
- (38) Seitz, M.; Oliver, A. G.; Raymond, K. N. The Lanthanide Contraction Revisited of Incomplete Series Including Solid-State Materials, . *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (36), 11153–11160.
- (39) Yatsimirskii, K. B.; Davidenko, N. K. Absorption Spectra and Structure of Lanthanide Coordination Compounds in Solution. *Coord. Chem. Rev.* **1979**, *27* (3), 223–273. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)82068-8](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)82068-8).
- (40) Utochnikova, V. V. The Use of Luminescent Spectroscopy to Obtain Information about the Composition and the Structure of Lanthanide Coordination Compounds. *Coord.*

- Chem. Rev.* **2019**, *398*, 113006. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.07.003>.
- (41) Grzyb, T.; Runowski, M.; Szczeszak, A.; Lis, S. Influence of Matrix on the Luminescent and Structural Properties of Glycerine-Capped, Tb³⁺-Doped Fluoride Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (32), 17188–17196. <https://doi.org/10.1021/jp3010579>.
- (42) Grzyb, T.; Runowski, M.; Lis, S. Facile Synthesis, Structural and Spectroscopic Properties of GdF₃:Ce³⁺, Ln³⁺ (Ln³⁺=Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺) Nanocrystals with Bright Multicolor Luminescence. *J. Lumin.* **2014**, *154*, 479–486. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.05.020>.
- (43) Runowski, M.; Lis, S. Preparation and Photophysical Properties of Luminescent Nanoparticles Based on Lanthanide Doped Fluorides (LaF₃:Ce³⁺, Gd³⁺, Eu³⁺), Obtained in the Presence of Different Surfactants. *J. Alloys Compd.* **2014**, *597*, 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.209>.
- (44) Lis, S. Luminescence Spectroscopy of Lanthanide(III) Ions in Solution. *J. Alloys Compd.* **2002**, *341* (1–2), 45–50. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00055-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00055-5).
- (45) Pązik, R.; Zawisza, K.; Watras, A.; Maleszka-Bagińska, K.; Boutinaud, P.; Mahiou, R.; Dereń, P. J. Temperature Induced Emission Quenching Processes in Eu³⁺-Doped La₂CaB₁₀O₁₉. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (42), 22651–22657. <https://doi.org/10.1039/c2jm34687g>.
- (46) Sy, M.; Nonat, A.; Hildebrandt, N.; Charbonnière, L. J. Lanthanide-Based Luminescence Biolabelling. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (29), 5080–5095. <https://doi.org/10.1039/c6cc00922k>.
- (47) Woźny, P.; Runowski, M.; Lis, S. Influence of Boric Acid/Sr²⁺ Ratio on the Structure and Luminescence Properties (Colour Tuning) of Nano-Sized, Complex Strontium Borates Doped with Sm²⁺ and Sm³⁺ Ions. *Opt. Mater. (Amst.)* **2018**, *83*, 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.06.027>.
- (48) Szczeszak, A.; Ekner-Grzyb, A.; Runowski, M.; Mrówczyńska, L.; Grzyb, T.; Lis, S. Synthesis, Photophysical Analysis, and in Vitro Cytotoxicity Assessment of the Multifunctional (Magnetic and Luminescent) Core@shell Nanomaterial Based on Lanthanide-Doped Orthovanadates. *J. Nanoparticle Res.* **2015**, *17* (3). <https://doi.org/10.1007/s11051-015-2950-4>.
- (49) Runowski, M.; Woźny, P.; Stopikowska, N.; Martín, I. R.; Lavín, V.; Lis, S. Luminescent Nanothermometer Operating at Very High Temperature-Sensing up to 1000 K with Upconverting Nanoparticles (Yb³⁺/Tm³⁺). *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (39). <https://doi.org/10.1021/acsami.0c13011>.
- (50) Maciejewska, K.; Marcinak, Ł. Influence of the Synthesis Conditions on the Morphology and Thermometric Properties of the Lifetime-Based Luminescent Thermometers in YPO₄:Yb³⁺, Nd³⁺ Nanocrystals. *ACS Omega* **2022**, *7*, *35*, 31466–31473. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03990>
- (51) Shao, B.; Zhao, Q.; Guo, N.; Jia, Y.; Lv, W.; Jiao, M.; Lü, W.; You, H. Monodisperse YVO₄:Eu³⁺ Submicrocrystals: Controlled Synthesis and Luminescence Properties. *CrystEngComm* **2013**, *15* (29), 5776–5783. <https://doi.org/10.1039/c3ce00074e>.
- (52) Xu, W.; Zhao, H.; Li, Y.; Zheng, L.; Zhang, Z.; Cao, W. Optical Temperature Sensing

- through the Upconversion Luminescence from Ho³⁺/Yb³⁺ Codoped CaWO₄. *Sensors Actuators, B Chem.* **2013**, *188*, 1096–1100. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.07.094>.
- (53) Runowski, M. *Pressure and Temperature Optical Sensors: Luminescence of Lanthanide-Doped Nanomaterials for Contactless Nanomanometry and Nanothermometry*; Elsevier Inc., **2019**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816699-4.00010-4>.
- (54) Szczeszak, A.; Skwierczyńska, M.; Przybylska, D.; Runowski, M.; Śmiechowicz, E.; Erdman, A.; Ivashchenko, O.; Grzyb, T.; Kulpiński, P.; Olejnik, K. Functionalization of Cellulose Fibers and Paper with Lanthanide-Based Luminescent Core/Shell Nanoparticles Providing 3-Level Protection for Advanced Anti-Counterfeiting Purposes. *Mater. Des.* **2022**, *218*, 110684. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110684>.
- (55) Skwierczyńska, M.; Woźny, P.; Runowski, M.; Perzanowski, M.; Kulpiński, P.; Lis, S. Bifunctional Magnetic-Upconverting Luminescent Cellulose Fibers for Anticounterfeiting Purposes. *J. Alloys Compd.* **2020**, *829*, 154456. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154456>.
- (56) Skwierczyńska, M.; Runowski, M.; Kulpiński, P.; Lis, S. *Modification of Cellulose Fibers with Inorganic Luminescent Nanoparticles Based on Lanthanide(III) Ions*. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *206*, 742–748. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.058>.
- (57) Ma, R.; Shimmon, R.; McDonagh, A.; Maynard, P.; Lennard, C.; Roux, C. Fingerprint Detection on Non-Porous and Semi-Porous Surfaces Using YVO₄:Er,Yb Luminescent Upconverting Particles. *Forensic Sci. Int.* **2012**, *217* (1–3), 22–25. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2011.10.033>.
- (58) Bünzli, J. C. G.; Chauvin, A. S. *Lanthanides in Solar Energy Conversion*. Filled Skutterudites, Elsevier **2014**, Vol. 44. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62711-7.00261-9>.
- (59) Van Der Ende, B. M.; Aarts, L.; Meijerink, A. Lanthanide Ions as Spectral Converters for Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (47), 11081–11095. <https://doi.org/10.1039/b913877c>.
- (60) Huang, X.; Han, S.; Huang, W.; Liu, X. Enhancing Solar Cell Efficiency: The Search for Luminescent Materials as Spectral Converters. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (1), 173–201. <https://doi.org/10.1039/c2cs35288e>.
- (61) DaCosta, M. V.; Doughan, S.; Han, Y.; Krull, U. J. Lanthanide Upconversion Nanoparticles and Applications in Bioassays and Bioimaging: A Review. *Anal. Chim. Acta* **2014**, *832*, 1–33. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.04.030>.
- (62) Xu, C. T.; Svenmarker, P.; Liu, H.; Wu, X.; Messing, M. E.; Wallenberg, L. R.; Andersson-Engels, S. High-Resolution Fluorescence Diffuse Optical Tomography Developed with Nonlinear Upconverting Nanoparticles. *ACS Nano* **2012**, *6* (6), 4788–4795. <https://doi.org/10.1021/nn3015807>.
- (63) Teo, R. D.; Termini, J.; Gray, H. B. Lanthanides: Applications in Cancer Diagnosis and Therapy. *J. Med. Chem.* **2016**, *59* (13), 6012–6024. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b01975>.
- (64) Zhou, J.; Sun, Y.; Du, X.; Xiong, L.; Hu, H.; Li, F. Dual-Modality in Vivo Imaging

- Using Rare-Earth Nanocrystals with near-Infrared to near-Infrared (NIR-to-NIR) Upconversion Luminescence and Magnetic Resonance Properties. *Biomaterials* **2010**, *31* (12), 3287–3295. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.01.040>.
- (65) Szczeszak, A.; Ekner-Grzyb, A.; Runowski, M.; Szutkowski, K.; Mrówczyńska, L.; Kaźmierczak, Z.; Grzyb, T.; Dąbrowska, K.; Giersig, M.; Lis, S. Spectroscopic, Structural and in Vitro Cytotoxicity Evaluation of Luminescent, Lanthanide Doped Core@shell Nanomaterials GdVO₄:Eu³⁺5%@SiO₂@NH₂. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *481*, 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.025>.
- (66) Handy, R. D.; Owen, R.; Valsami-Jones, E. The Ecotoxicology of Nanoparticles and Nanomaterials: Current Status, Knowledge Gaps, Challenges, and Future Needs. *Ecotoxicology* **2008**, *17* (5), 315–325. <https://doi.org/10.1007/s10646-008-0206-0>.
- (67) Chakhmouradian, A. R.; Wall, F. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). *Elements* **2012**, *8* (5), 333–340. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.333>.
- (68) Bharat, L. K.; Jeon, S. K.; Krishna, K. G.; Yu, J. S. Rare-Earth Free Self-Luminescent Ca₂KZn₂(VO₄)₃ Phosphors for Intense White Light-Emitting Diodes. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep42348>.
- (69) Du, P.; Krishna Bharat, L.; Yu, J. S. Strong Red Emission in Eu³⁺/Bi³⁺ Ions Codoped CaWO₄ Phosphors for White Light-Emitting Diode and Field-Emission Display Applications. *J. Alloys Compd.* **2015**, *633*, 37–41. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.287>.
- (70) Haacke, S.; Taylor, R. A.; Zimmermann, R.; Bar-Joseph, I.; Deveaud, B. Resonant Femtosecond Emission from Quantum Well Excitons: The Role of Rayleigh Scattering and Luminescence. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78* (11), 2228–2231. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.2228>.
- (71) Bøtter-Jensen, L. Luminescence Techniques: Instrumentation and Methods. *Radiat. Meas.* **1997**, *27* (5–6), 749–768. [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(97\)00206-0](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(97)00206-0).
- (72) Yu, H.; Wang, H.; Li, Y.; Zhou, L.; Wu, Y.; Chen, B.; Li, P. Electrospinning Preparation and Luminescence Properties of Terbium Complex/Polymer Composite Fibers. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14* (5), 3914–3918. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8028>.
- (73) Choi, C. L.; Koski, K. J.; Olson, A. C. K.; Alivisatos, A. P. Luminescent Nanocrystal Stress Gauge. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, *107* (50), 21306–21310. <https://doi.org/10.1073/pnas.1016022107>.
- (74) Jose, G. S.; Radhamany, P. M. Identification and Determination of Antioxidant Constituents of Bioluminescent Mushroom. *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* **2012**, *2* (1), 386–S391. [https://doi.org/10.1016/S2221-1691\(12\)60194-4](https://doi.org/10.1016/S2221-1691(12)60194-4).
- (75) Dodeigne, C.; Thunus, L.; Lejeune, R. Chemiluminescence as a Diagnostic Tool. A Review. *Talanta* **2000**, *51* (3), 415–439. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00294-5](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00294-5).
- (76) Miao, W. ChemInform Abstract: Electrogenenerated Chemiluminescence and Its Biorelated Applications. *ChemInform* **2008**, *39* (41), 2506–2553. <https://doi.org/10.1002/chin.200841260>.
- (77) Zänker, S.; Scholz, G.; Krahl, T.; Prinz, C.; Emmerling, F.; Kemnitz, E. Luminescent

- Properties of Eu³⁺/Tb³⁺ Doped Fluorine Containing Coordination Polymers. *Solid State Sci.* **2021**, *117*, 106614. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106614>.
- (78) Galland, M.; Riobé, F.; Ouyang, J.; Saleh, N.; Pointillart, F.; Dorcet, V.; Le Guennic, B.; Cador, O.; Crassous, J.; Andraud, C.; Monnerau, C.; Maury, O. Helicenic Complexes of Lanthanides: Influence of the f-Element on the Intersystem Crossing Efficiency and Competition between Luminescence and Oxygen Sensitization. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019* (1), 118–125. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800922>.
- (79) D'Aléo, A.; Pointillart, F.; Ouahab, L.; Andraud, C.; Maury, O. Charge Transfer Excited States Sensitization of Lanthanide Emitting from the Visible to the Near-Infrared. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256* (15–16), 1604–1620. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.03.023>.
- (80) Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (1), 139–173. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>.
- (81) Silva, I. G. N.; Cunha, C. S.; Morais, A. F.; Brito, H. F.; Mustafa, D. Eu³⁺ or Sm³⁺-Doped Terbium-Trimesic Acid MOFs: Highly Efficient Energy Transfer Anhydrous Luminophors. *Opt. Mater. (Amst.)* **2018**, *84*, 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.06.065>.
- (82) Itoh, T. Fluorescence and Phosphorescence from Higher Excited States of Organic Molecules. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (8), 4541–4568. <https://doi.org/10.1021/cr200166m>.
- (83) McGown, L. B.; Nithipahkom, K. Molecular Fluorescence and Phosphorescence. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2000**, *35* (4), 353–393. <https://doi.org/10.1081/ASR-100101229>.
- (84) Köhler, A.; Wilson, J. S.; Friend, R. H. Fluorescence and Phosphorescence in Organic Materials. *Adv. Mater.* **2002**, *14* (10), 701–707. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020517\)14:10<701::AID-ADMA701>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020517)14:10<701::AID-ADMA701>3.0.CO;2-4).
- (85) Kimani, M. M.; Chen, H.; McMillen, C. D.; Anker, J. N.; Kolis, J. W. Synthetic and Spectroscopic Studies of Vanadate Glaserites I: Upconversion Studies of Doubly Co-Doped (Er, Tm, or Ho):Yb:K₃Y(VO₄)₂. *J. Solid State Chem.* **2015**, *226*, 312–319. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.01.013>.
- (86) Buissette, V.; Huignard, A.; Gacoin, T.; Boilot, J. P.; Aschehoug, P.; Viana, B. Luminescence Properties of YVO₄:Ln (Ln = Nd, Yb, and Yb-Er) Nanoparticles. *Surf. Sci.* **2003**, *532–535*, 444–449. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00203-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00203-6).
- (87) Grzyb, T.; Wiglusz, R. J.; Gruszczyka, A.; Lis, S. Down- and up-Converting Dual-Mode YPO₄:Yb³⁺, Tb³⁺ Nanocrystals: Synthesis and Spectroscopic Properties. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (46), 17255–17264. <https://doi.org/10.1039/c4dt02234c>.
- (88) Savchuk, O. A.; Carvajal, J. J.; Pujol, M. C.; Barrera, E. W.; Massons, J.; Aguilo, M.; Diaz, F. Ho,Yb:KLu(WO₄)₂ Nanoparticles: A Versatile Material for Multiple Thermal Sensing Purposes by Luminescent Thermometry. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (32), 18546–18558. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03766>.
- (89) Oh, J. H.; Moon, B. K.; Choi, B. C.; Jeong, J. H.; Kim, J. H.; Lee, H. S. The Green Upconversion Emission Mechanism Investigation of GdVO₄:Yb³⁺, Er³⁺ via Tuning of the Sensitizer Concentration. *Solid State Sci.* **2015**, *42*, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.02.010>.
- (90) Runowski, M.; Goderski, S.; Przybylska, D.; Grzyb, T.; Lis, S.; Martín, I. R.

- $\text{Sr}_2\text{LuF}_7:\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ Upconverting Nanoparticles as Luminescent Thermometers in the First, Second, and Third Biological Windows. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3* (7), 6406–6415. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00839>.
- (91) Naccache, R.; Yu, Q.; Capobianco, J. A. The Fluoride Host: Nucleation, Growth, and Upconversion of Lanthanide-Doped Nanoparticles. *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3* (4), 482–509. <https://doi.org/10.1002/adom.201400628>.
- (92) Haase, M.; Schäfer, H. Upconverting Nanoparticles. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (26), 5808–5829. <https://doi.org/10.1002/anie.201005159>.
- (93) Wang, S.; Wang, L. Lanthanide-Doped Nanomaterials for Luminescence Detection and Imaging. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2014**, *62*, 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.07.011>.
- (94) Gulzar, A.; Xu, J.; Yang, P.; He, F.; Xu, L. Upconversion Processes: Versatile Biological Applications and Biosafety. *Nanoscale* **2017**, *9* (34), 12248–12282. <https://doi.org/10.1039/c7nr01836c>.
- (95) Escudero, A.; Becerro, A. I.; Carrillo-Carrión, C.; Núñez, N. O.; Zyuzin, M. V.; Laguna, M.; González-Mancebo, D.; Ocanã, M.; Parak, W. J. Rare Earth Based Nanostructured Materials: Synthesis, Functionalization, Properties and Bioimaging and Biosensing Applications. *Nanophotonics* **2017**, *6* (5), 881–921. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2017-0007>.
- (96) Kuznetsov, S.; Ermakova, Y.; Voronov, V.; Fedorov, P.; Busko, D.; Howard, I. A.; Richards, B. S.; Turshatov, A. Up-Conversion Quantum Yields of $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ Sub-Micron Particles Prepared by Precipitation from Aqueous Solution. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (3), 598–604. <https://doi.org/10.1039/c7tc04913g>.
- (97) Mialon, G.; Türkcan, S.; Dantelle, G.; Collins, D. P.; Hadjipanayi, M.; Taylor, R. A.; Gacoin, T.; Alexandrou, A.; Boilot, J. P. High Up-Conversion Efficiency of $\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}$ Nanoparticles in Water down to the Single-Particle Level. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (51), 22449–22454. <https://doi.org/10.1021/jp107900z>.
- (98) Joubert, M. F.; Guy, S.; Jacquier, B. Model of the Photon-Avalanche Effect. *Phys. Rev. B* **1993**, *48* (14), 10031–10037. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.10031>.
- (99) Joubert, M. F.; Guy, S.; Jacquier, B.; Linarés, C. The Photon-Avalanche Effect: Review, Model and Application. *Opt. Mater. (Amst)*. **1994**, *4* (1), 43–49. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(94\)90054-X](https://doi.org/10.1016/0925-3467(94)90054-X).
- (100) Rapaport, A.; Milliez, J.; Bass, M.; Cassanho, A.; Jessen, H. Review of the Properties of Up-Conversion Phosphors for New Emissive Displays. *IEEE/OSA J. Disp. Technol.* **2006**, *2* (1), 68–78. <https://doi.org/10.1109/JDT.2005.863781>.
- (101) Chen, J.; Zhao, J. X. Upconversion Nanomaterials: Synthesis, Mechanism, and Applications in Sensing. *Sensors* **2012**, *12* (3), 2414–2435. <https://doi.org/10.3390/s120302414>.
- (102) Stopikowska, N.; Runowski, M.; Woźny, P.; Lis, S.; Du, P. Generation of Pure Green Up-Conversion Luminescence in Er^{3+} Doped and $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ Co-Doped YVO_4 Nanomaterials under 785 and 975 Nm Excitation. *Nanomaterials* **2022**, *12* (5), 799. <https://doi.org/10.3390/nano12050799>.
- (103) Hegarty, J.; Huber, D. L.; Yen, W. M. Fluorescence Quenching by Cross Relaxation in

- LaF₃:Pr³⁺. *Phys. Rev. B* **1982**, 25 (9), 5638–5645.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.5638>.
- (104) Hwang, B.-C.; Jiang, S.; Luo, T.; Watson, J.; Sorbello, G.; Peyghambarian, N. Cooperative Upconversion and Energy Transfer of New High Er³⁺- and Yb³⁺-Er³⁺-Doped Phosphate Glasses. *J. Opt. Soc. Am. B* **2000**, 17 (5), 833.
<https://doi.org/10.1364/josab.17.000833>.
- (105) Mukhuti, K.; Adusumalli, V. N. K. B.; Raj R., K.; Bansal, B.; Mahalingam, V. Competition between Two- and Three-Photon Upconversion in Er³⁺-Doped Microcrystals. *J. Lumin.* **2020**, 227, 117542.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117542>.
- (106) Gao, W.; Dong, J.; Liu, J.; Yan, X. Enhancement of Red Upconversion Emission of Cubic Phase NaLuF₄: Yb³⁺/Ho³⁺/Ce³⁺ Nanocrystals. *Mater. Res. Bull.* **2016**, 80, 256–262. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.03.024>.
- (107) Liang, Y.; Chui, P.; Sun, X.; Zhao, Y.; Cheng, F.; Sun, K. Hydrothermal Synthesis and Upconversion Luminescent Properties of YVO₄:Yb³⁺,Er³⁺ Nanoparticles. *J. Alloys Compd.* **2013**, 552, 289–293. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.132>.
- (108) Runowski, M.; Stopikowska, N.; Szeremeta, D.; Goderski, S.; Skwierczyńska, M.; Lis, S. Upconverting Lanthanide Fluoride Core@Shell Nanorods for Luminescent Thermometry in the First and Second Biological Windows: β-NaYF₄:Yb³⁺-Er³⁺@SiO₂ Temperature Sensor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 14, 13389–13396.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b00445>.
- (109) Zheng, T.; Runowski, M.; Stopikowska, N.; Skwierczyńska, M.; Lis, S.; Du, P.; Luo, L. Dual-Center Thermochromic Bi₂MoO₆:Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ Phosphors for Ultrasensitive Luminescence Thermometry. *J. Alloys Compd.* **2021**, 890, 161830.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161830>.
- (110) Stopikowska, N.; Runowski, M.; Skwierczyńska, M.; Lis, S. Improving Performance of Luminescent Nanothermometers Based on Non-Thermally and Thermally Coupled Levels of Lanthanides by Modulating Laser Power. *Nanoscale* **2021**, 13 (33), 14139–14146. <https://doi.org/10.1039/d1nr01395e>.
- (111) Bednarkiewicz, A.; Marciniak, L.; Carlos, L. D.; Jaque, D. Standardizing Luminescence Nanothermometry for Biomedical Applications. *Nanoscale* **2020**, 12 (27), 14405–14421. <https://doi.org/10.1039/d0nr03568h>.
- (112) Brites, C. D. S.; Lima, P. P.; Silva, N. J. O.; Millán, A.; Amaral, V. S.; Palacio, F.; Carlos, L. D. Thermometry at the Nanoscale. *Nanoscale* **2012**, 4 (16), 4799–4829.
<https://doi.org/10.1039/c2nr30663h>.
- (113) Brites, C. D. S.; Millán, A.; Carlos, L. D. Lanthanides in Luminescent Thermometry. *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* **2016**, 49, 339–427.
<https://doi.org/10.1016/bs.hpre.2016.03.005>.
- (114) Balabhadra, S.; Debasu, M. L.; Brites, C. D. S.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D. Upconverting Nanoparticles Working As Primary Thermometers in Different Media. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121 (25), 13962–13968.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04827>.
- (115) Nexha, A.; Carvajal, J. J.; Pujol, M. C.; Díaz, F.; Aguiló, M. Lanthanide Doped

- Luminescence Nanothermometers in the Biological Windows: Strategies and Applications. *Nanoscale* **2021**, *13* (17), 7913–7987. <https://doi.org/10.1039/d0nr09150b>.
- (116) Stopikowska, N.; Runowski, M.; Woźny, P.; Goderski, S.; Lis, S. Improving Temperature Resolution of Luminescent Nanothermometers Working in the Near-Infrared Range Using Non-Thermally Coupled Levels of Yb³⁺ & Tm³⁺. *J. Lumin.* **2020**, *228*, 117643. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117643>.
- (117) Brites, C. D. S.; Balabhadra, S.; Carlos, L. D. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7* (5), 1–30. <https://doi.org/10.1002/adom.201801239>.
- (118) Tian, Y.; Tian, Y.; Huang, P.; Wang, L.; Shi, Q.; Cui, C. Effect of Yb³⁺ Concentration on Upconversion Luminescence and Temperature Sensing Behavior in Yb³⁺/Er³⁺ Co-Doped YNbO₄ Nanoparticles Prepared via Molten Salt Route. *Chem. Eng. J.* **2016**, *297*, 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.149>.
- (119) Xu, W.; Song, Q.; Zheng, L.; Zhang, Z.; Cao, W. Optical Temperature Sensing Based on the Near-Infrared Emissions from Nd³⁺/Yb³⁺ Codoped CaWO₄. *Opt. Lett.* **2014**, *39* (16), 4635. <https://doi.org/10.1364/ol.39.004635>.
- (120) Cao, Z.; Zhou, S.; Jiang, G.; Chen, Y.; Duan, C.; Yin, M. Temperature Dependent Luminescence of Dy³⁺ Doped BaYF₅ Nanoparticles for Optical Thermometry. *Curr. Appl. Phys.* **2014**, *14* (8), 1067–1071. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.05.020>.
- (121) Lojpur, V.; Čulubrk, S.; Medić, M.; Dramićanin, M. Luminescence Thermometry with Eu³⁺ Doped GdAlO₃. *J. Lumin.* **2016**, *170*, 467–471. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.032>.
- (122) Dačanin, L. R.; Lukić-Petrović, S. R.; Petrović, D. M.; Nikolić, M. G.; Dramićanin, M. D. Temperature Quenching of Luminescence Emission in Eu³⁺- and Sm³⁺-Doped YNbO₄ Powders. *J. Lumin.* **2014**, *151*, 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.02.008>.
- (123) Brites, C. D. S.; Fiaczyk, K.; Ramalho, J. F. C. B.; Sójka, M.; Carlos, L. D.; Zych, E. Widening the Temperature Range of Luminescent Thermometers through the Intra- and Interconfigurational Transitions of Pr³⁺. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6* (10), 1–5. <https://doi.org/10.1002/adom.201701318>.
- (124) Dong, B.; Liu, D. P.; Wang, X. J.; Yang, T.; Miao, S. M.; Li, C. R. Optical Thermometry through Infrared Excited Green Upconversion Emissions in Er³⁺ - Yb³⁺ Codoped Al₂O₃. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (18), 3–6. <https://doi.org/10.1063/1.2735955>.
- (125) Grzyb, T.; Runowski, M.; Dąbrowska, K.; Giersig, M.; Lis, S. Structural, Spectroscopic and Cytotoxicity Studies of TbF₃@CeF₃ and TbF₃@CeF₃@SiO₂ Nanocrystals. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, *15* (10), 1958. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1958-x>.
- (126) Woźny, P.; Szczeszak, A.; Lis, S. Effect of Various Surfactants on Changes in the Emission Color Chromaticity in Upconversion YVO₄: Yb³⁺, Er³⁺ Nanoparticles. *Opt. Mater. (Amst)*. **2018**, *76*, 400–406. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.01.009>.
- (127) Lemyre, J. L.; Lamarre, S.; Beaupré, A.; Ritcey, A. M. Mechanism of YF₃

- Nanoparticle Formation in Reverse Micelles. *Langmuir* **2011**, *27* (19), 11824–11834. <https://doi.org/10.1021/la2023693>.
- (128) Yan, Z. G.; Yan, C. H. Controlled Synthesis of Rare Earth Nanostructures. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (42), 5046–5059. <https://doi.org/10.1039/b810586c>.
- (129) Bünzli, J. C. G. Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications. *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* **2016**, *50*, 141–176. <https://doi.org/10.1016/bs.hpre.2016.08.003>.
- (130) Ribeiro, S. J. L.; dos Santos, M. V.; Silva, R. R.; Pecoraro, É.; Gonçalves, R. R.; Caiut, J. M. A. Optical Properties of Luminescent Materials. *Sol-Gel Handb.* **2015**, 2–3, 929–962. <https://doi.org/10.1002/9783527670819.ch30>.
- (131) Qiu, J.; Makishima, A. Ultraviolet-Radiation-Induced Structure and Long-Lasting Phosphorescence in Sn²⁺-Cu²⁺ Co-Doped Silicate Glass. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2003**, *4* (1), 35–38. [https://doi.org/10.1016/S1468-6996\(03\)00008-1](https://doi.org/10.1016/S1468-6996(03)00008-1).
- (132) Tyminski, A.; Grzyb, T. Are Rare Earth Phosphates Suitable as Hosts for Upconversion Luminescence? Studies on Nanocrystalline REPO₄ (RE=Y, La, Gd, Lu) Doped with Yb³⁺ and Eu³⁺, Tb³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ or Tm³⁺ Ions. *J. Lumin.* **2017**, *181*, 411–420. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.09.028>.
- (133) Runowski, M.; Marciniak, J.; Grzyb, T.; Przybylska, D.; Shyichuk, A.; Barszcz, B.; Katrusiak, A.; Lis, S. Lifetime Nanomanometry-High-Pressure Luminescence of up-Converting Lanthanide Nanocrystals-SrF₂:Yb³⁺,Er³⁺. *Nanoscale* **2017**, *9* (41), 16030–16037. <https://doi.org/10.1039/c7nr04353h>.
- (134) Holder, C. F.; Schaak, R. E. Tutorial on Powder X-Ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. *ACS Nano* **2019**, *13* (7), 7359–7365. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05157>.
- (135) Miranda, M. A. R.; Sasaki, J. M. The Limit of Application of the Scherrer Equation. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **2018**, *74* (1), 54–65. <https://doi.org/10.1107/S2053273317014929>.
- (136) Tang, C. Y.; Yang, Z. *Transmission Electron Microscopy (TEM)*; Elsevier B.V., **2017**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5>.
- (137) Winey, M.; Meehl, J. B.; O’Toole, E. T.; Giddings, T. H. Conventional Transmission Electron Microscopy. *Mol. Biol. Cell* **2014**, *25* (3), 319–323. <https://doi.org/10.1091/mbc.E12-12-0863>.
- (138) Kolesnikov, I. E.; Kalinichev, A. A.; Kurochkin, M. A.; Golyeva, E. V.; Kolesnikov, E. Y.; Kurochkin, A. V.; Lähderanta, E.; Mikhailov, M. D. YVO₄:Nd³⁺ Nanophosphors as NIR-to-NIR Thermal Sensors in Wide Temperature Range. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18295-w>.
- (139) Zhou, W.; Apkarian, R.; Wang, Z. L.; Joy, D. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.* **2007**, 1–40. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1.

Część eksperymentalna

Wpływ długości fali wzbudzenia na generowanie czystej, zielonej luminescencji

Wanadany ziem rzadkich są grupą związków, które znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach nauki i technologii ze względu na korzystne właściwości fizykochemiczne, do których zalicza się: stabilność chemiczna, stosunkowo niska energia fononów ($\approx 900 \text{ cm}^{-1}$), niższa cytotoxycywność niż kropek kwantowych oraz prosta i ekologiczna metoda ich syntezy. Problemem badawczym jaki podjęłam w pracy (P1) pt. „Generation of Pure Green Up-Conversion Luminescence in Er^{3+} Doped and Yb^{3+} - Er^{3+} Co-Doped YVO_4 Nanomaterials under 785 and 975 nm Excitation” było generowanie i szczegółowe scharakteryzowanie intensywnej, zielonej upkonwersyjnej luminescencji dla nanomateriałów opartych o matrycę wanadany itru domieszkowanego jonami Er^{3+} lub Yb^{3+} - Er^{3+} , przy użyciu dwóch długości wzbudzenia laserowego: 785 nm oraz 975 nm.

Wykonano szereg syntez, w wyniku których otrzymano materiały oparte o matrycę ortowanadany itru domieszkowanego jonami Yb^{3+} oraz Yb^{3+} i Er^{3+} . Syntezy przeprowadzono w środowisku wodnym, przy użyciu metody hydrotermalnej w warunkach zwiększonej temperatury i ciśnienia (453 K, 34 bar, 18 h) oraz późniejszej kalcynacji (1173 K, 4 h). Podczas procesu syntezy utrzymywano stałe $\text{pH} = 10$. Produkty syntez zostały scharakteryzowane metodą proszkowej rentgenografii strukturalnej (XRD). Potwierdzono otrzymanie czystej formy krystalograficznej z grupy przestrzennej $I41/amd$. Otrzymane materiały wykazywały znaczące poszerzenie refleksów na dyfraktogramach świadczące o nanometrycznym rozmiarze cząstek (Rysunek 1a). Wykorzystując transmisyjną mikroskopię elektronową oszacowano rozmiary otrzymanych nanomateriałów oraz wyliczono rozrzut wielkości ich cząstek (Rysunek 2a-d).

Widma emisji zarejestrowano przy użyciu dwóch różnych długości wzbudzenia laserowego: 785 nm oraz 975 nm (Rysunek 3a). Zsyntetyzowane próbki wykazywały widoczną gołym okiem, jasnozieloną luminescencję. W zależności od użytych jonów domieszki oraz wybranych długości fali promieniowania wzbudzającego, na widmach emisji zaobserwowano dwa (zielone) lub trzy (zielone i czerwone) pasma pochodzące od radiacyjnych przejść $4f-4f$ jonów erbu. W przypadku zastosowania $\lambda_{ex} = 785 \text{ nm}$, widmo emisyjne $\text{YVO}_4: \text{Er}^{3+}$ składało

się jedynie z dwóch wąskich pasm pochodzących od jonów Er^{3+} : ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (530 nm) oraz ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (550 nm). Podczas zastosowania wzbudzenia laserowego $\lambda_{ex} = 975$ nm, na widmach emisji materiałów $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ oraz $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ zaobserwowano dodatkowe, mało intensywne pasmo zlokalizowane z maksimum dla 670 nm, odpowiadające przejściu jonów Er^{3+} ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$.

Na podstawie zarejestrowanych widm emisyjnych wyznaczono wartości koordynat koloru (*eng. color coordinates*) oraz otrzymaną czystość koloru. Zgodnie z oczekiwaniami, próbka z pojedynczym domieszkowaniem ($\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$), wzbudzona przy użyciu promieniowania laserowego 785 nm, wykazała najwyższą czystość koloru swojej zielonej emisji, a mianowicie 98,9%. Wartości czystości koloru zmieniały się nieznacznie podczas modyfikowania składu chemicznego materiałów (jonów domieszek) i użytej długości fali wzbudzenia laserowego. Oszacowano także skorelowaną temperaturę barwową, która w zależności od użytych domieszek oraz zastosowanego źródła wzbudzenia, zmieniała się w zakresie od 6018 do 6334 K.

W niniejszej pracy przedstawiono również schematy procesów radiacyjnych oraz nieradiacyjnych zachodzących w badanych nanomateriałach, opartych o matrycę ortowandanową. (Rysunek 5). W przypadku powszechnie badanych układów, jakimi są luminofory upkonwersyjne domieszkowane parą jonów $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ wzbudzanych promieniowaniem laserowym $\lambda_{ex} = 975$ nm, dominuje mechanizm efektywnego transferu energii (*eng. ETU - energy transfer upconversion*; rysunek 5d). Natomiast dla materiałów jednodomieszkowanych ($\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$), oraz współdomieszkowanych ($\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) wzbudzanych promieniowaniem laserowym $\lambda_{ex} = 785$ nm, mechanizmami odpowiedzialnymi za upkonwersyjną emisję jonów Er^{3+} są w przeważającej mierze procesy absorpcji w stanie podstawowym (*eng. GSA - ground state absorption*) oraz absorpcji w stanie wzbudzonym (*eng. ESA - excited state absorption*).

Podjęty w niniejszej pracy problem badawczy oraz opracowana strategia generowania czystej, zielonej luminescencji, może być szczególnie istotna z punktu widzenia elektroniki i inżynierii materiałowej. Dotyczyć może nie tylko wykorzystania wanadanów, ale także innych nanomateriałów upkonwersyjnych domieszkowanych jonami Er^{3+} , wzbudzanych laserami generującymi promieniowanie w zakresie bliskiej podczerwieni. Możliwość generowania czystej, kolorowej emisji może być bowiem wykorzystana do produkcji nowoczesnej optoelektroniki, nowych źródeł światła, optycznie aktywnych elementów różnych urządzeń,

itp. Dodatkowo, materiały oparte o matrycę wanadanową często stosowane są przy otrzymywaniu nowych, optycznych nanotermometrów. Z tego względu dogłębne zbadanie właściwości luminescencyjnych tego materiału, stanowiło podstawę do kolejnych prac badawczych, obejmujących tematykę termometrii luminescencyjnej, prowadzonych w ramach tej rozprawy doktorskiej.

Wkład własny w powstanie pracy: koncepcja badań, wykonanie syntez, zbadanie właściwości fotofizycznych otrzymanych materiałów, wykonanie pomiarów spektroskopowych, analiza uzyskanych wyników, opracowanie danych, przygotowanie grafik i manuskryptu.



Article

Generation of Pure Green Up-Conversion Luminescence in Er³⁺ Doped and Yb³⁺-Er³⁺ Co-Doped YVO₄ Nanomaterials under 785 and 975 nm Excitation

Natalia Stopikowska ¹, Marcin Runowski ^{1,2,*} , Przemysław Woźny ¹, Stefan Lis ¹ and Peng Du ^{3,*}

¹ Department of Rare Earths, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland; natalia.stopikowska@amu.edu.pl (N.S.); przemyslaw.wozny@amu.edu.pl (P.W.); blis@amu.edu.pl (S.L.)

² Departamento de Física, Universidad de La Laguna, Apartado de Correos 456, E-38200 San Cristóbal de La Laguna, Spain

³ Department of Microelectronic Science and Engineering, School of Physical Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China

* Correspondence: runowski@amu.edu.pl (M.R.); dupeng@nbu.edu.cn (P.D.)

Abstract: Materials that generate pure, single-color emission are desirable in the development and manufacturing of modern optoelectronic devices. This work shows the possibility of generating pure, green up-conversion luminescence upon the excitation of Er³⁺-doped nanomaterials with a 785 nm NIR laser. The up-converting inorganic nanoluminophores YVO₄: Er³⁺ and YVO₄: Yb³⁺ and Er³⁺ were obtained using a hydrothermal method and subsequent calcination. The synthesized vanadate nanomaterials had a tetragonal structure and crystallized in the form of nearly spherical nanoparticles. Up-conversion emission spectra of the nanomaterials were measured using laser light sources with $\lambda_{\text{ex}} = 785$ and 975 nm. Importantly, under the influence of the mentioned laser irradiation, the as-prepared samples exhibited bright green up-conversion luminescence that was visible to the naked eye. Depending on the dopant ions used and the selected excitation wavelengths, two (green) or three (green and red) bands originating from erbium ions appeared in the emission spectra. In this way, by changing the UC mechanisms, pure green luminescence of the material can be obtained. The proposed strategy, in combination with various single-doped UC nanomaterials activated with Er³⁺, might be beneficial for modern optoelectronics, such as light-emitting diodes with a rich color gamut for back-light display applications.

Keywords: lanthanide ions; up-conversion; nanomaterials; rare earth ions; pure green luminescence



Citation: Stopikowska, N.;

Runowski, M.; Woźny, P.; Lis, S.; Du, P. Generation of Pure Green

Up-Conversion Luminescence in Er³⁺ Doped and Yb³⁺-Er³⁺ Co-Doped

YVO₄ Nanomaterials under 785 and

975 nm Excitation. *Nanomaterials*

2022, 12, 799. <https://doi.org/10.3390/nano12050799>

Academic Editor: Lothar Wondraczek

Received: 2 February 2022

Accepted: 23 February 2022

Published: 26 February 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Up-conversion (UC), anti-Stokes luminescence is a phenomenon where two or more low-energy photons are converted into one photon of higher energy. In this way, the accumulated energy in the system, usually absorbed by the sensitizer ions, is transferred to the activator ions [1–5]. In order to generate efficient UC luminescence, the inorganic matrices co-doped with rare earth ions (typically Ho³⁺, Er³⁺ and Tm³⁺) are commonly used, such as vanadates, phosphates, borates, fluorides, oxides etc. [1–3,6–16]. Currently, up-converting (nano)materials are commonly studied in terms of the components of solar cells [17], bioimaging [18,19], nanothermometry [3,20–26], forensics [27], composite membranes etc. [28].

Rare-earth vanadates are a group of compounds that are used in many fields of science due to their favorable physicochemical properties, such as chemical stability, relatively low phonon energy (≈ 900 cm⁻¹) [29], lower cytotoxicity than quantum dots [30], simple and eco-friendly synthesis method [31–34] and so forth.

Importantly, the vanadate-based materials and nanomaterials have much better thermal stability (even above ≈ 1300 K), in contrast to their fluoride analogues (commonly

studied luminescent micron-sized and nano-sized particles), which begin to oxidize and decompose usually above ≈ 700 K [10,15,25–27,29].

Moreover, due to the doping of lanthanide ions (Ln^{3+}) in their internal structure, such materials are optically active, and may exhibit luminescence phenomena upon appropriate photoexcitation, showing characteristic, sharp and narrow emission bands, corresponding to the Ln^{3+} 4f-4f transitions [20,35]. The vanadate matrices are often used in the conventional luminescence research and also in UC emission studies. In the first case of generating UV-excited luminescence, the emitter ions are, e.g., Eu^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} and Nd^{3+} [36–44].

In the case of generation of the UC emission, the most frequently used dopant ions are the following systems: $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ and $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$, [45–48]; however, triple or even four-fold doped systems are also known, such as $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$ and $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}\text{-Ho}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ [49,50]. One of the most commonly studied materials is YVO_4 doped with $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$. In the case of this system, scientists typically use a conventional NIR laser emitting wavelength of 975–980 nm to generate UC emission [27,31,51–56].

Woźny et al. reported the UC emission spectra for the $\text{YVO}_4\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ obtained using the co-precipitation method, without the calcination process. In this case, the average size of the material was estimated at 21 nm, and an intense red emission band of Er^{3+} (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transition) located around 650 nm was observed in the emission spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 975$ nm) [57]. Szczeszak et al. obtained an analogous material using the Pechini method [58]. The material showed high agglomeration, and the average grain size was estimated at 20–50 nm. In that case, the same red emission band originating from Er^{3+} was also observed ($\lambda_{\text{ex}} = 980$ nm).

Meng et al. obtained $\text{YVO}_4\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ material using the co-precipitation method [51]. They focused on synthesizing the vanadate materials with different grain sizes, i.e., particles with average sizes of 20 and 60 nm, as well as 1 μm . The research showed the effect of the material size on the intensity of the band coming from the mentioned Er^{3+} transition, i.e., ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. In this case, the intensity of the red band decreased with the increase of the particle size.

However, there are also reports about $\text{YVO}_4\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ materials generating conventional (Stokes) emission, such as the contribution of T. Tsuboi, who investigated the absorption and emission characteristics of this material in the spectral ranges of 200–2000 and 400–1750 nm, respectively, using 671, 355 and 266 nm excitation wavelengths. This author observed not only the emission bands corresponding to Er^{3+} but also the emission band related to Yb^{3+} emission [57].

The discussed materials, based on vanadate matrices are also thermally very stable, [59–61], and therefore they are used as thermochromic phosphors, scintillators or optically active components of lasers [62] as well as contact-less temperature sensors [63,64], optical high pressure and vacuum sensors [29] and for fingerprint detection [27].

From the point of view of the use of nanomaterials in electronics and optoelectronics, their synthesis has many advantages, such as the possibility of preparation in large quantities with the desired composition, size, shape and structure reproducibility etc. During the preparation of vanadate, a water-based system is used, which provides a number of advantages, such as simplicity, safety, convenience, ease of transfer to large-scale production and no harmful organic solvents, which is very important from the point of view of green chemistry [31,62,65,66].

Here, we present the possibility of generating bright, green UC luminescence, from nanomaterials based on yttrium vanadate matrices doped with Er^{3+} or $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ ions. The optically active compounds were obtained using a hydrothermal method and post-treatment calcination. The nanomaterials synthesized showed pure green up-conversion luminescence, which was clearly visible to the naked eye, under continuous laser excitations, alike at 785 nm (not widely used thus far) and 975 nm.

Importantly, in the case of 785 nm excitation, the emission spectrum of the single-doped nanomaterial ($\text{YVO}_4\text{: Er}^{3+}$) does not have any contribution of the red emission band

of Er^{3+} (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transition). Our studies show that the excitation wavelength and the presence of sensitizer ions play important roles in achieving pure green UC emission in vanadate nanomaterials.

These results and the developed strategy may be particularly important from the point of view of electronics and materials engineering, not only in utilizing vanadates but also other Er^{3+} -doped UC nanomaterials (e.g., molybdates and tungstates) excited at higher-energy NIR lasers. This is because the possibility of generating pure-color emission can be used for the manufacturing of modern optoelectronics, new light sources, optically active components of various devices etc.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

RE_2O_3 (RE = Y^{3+} , Yb^{3+} and Er^{3+}) purchased from Stanford Materials (Stanford, CA, USA; 99.99%), were dissolved separately in 35–38% HCl from POCh. S.A. (Gliwice, Poland) to synthesize the corresponding RECl_3 . Ammonium metavanadate (ACS reagent; $\geq 99.0\%$) and PEG 6000 were purchased from Sigma Aldrich (Darmstadt, Germany). Sodium hydroxide was purchased from POCh. S.A. (Gliwice, Poland, pure p.a.; 98.8%). Deionized water was used in each experiment.

We detail the synthesis of (A) YVO_4 : 2% Er^{3+} and (B) YVO_4 : 20% Yb^{3+} and 2% Er^{3+} . To synthesize 0.25 g of a given nanomaterial, the aqueous solutions of YCl_3 and ErCl_3 were mixed together in a molar ratio 0.98:0.02, i.e., 2.362 mL of 0.5 M YCl_3 and 0.048 mL of 0.5 M ErCl_3 for the product (A); and the aqueous solutions of YCl_3 , YbCl_3 and ErCl_3 were mixed in a molar ratio 0.78:0.2:0.02, i.e., 1.739 mL of 0.5 M YCl_3 , 0.446 mL of 0.5 M YbCl_3 and 0.045 mL of 0.5 M ErCl_3 for the product (B). Subsequently, 10 mL of water was added to the solutions of Ln^{3+} ions. Next, 0.25 g of PEG 6000 (anti-agglomeration agent) was added and dissolved in each of the as-prepared solutions.

The solutions containing vanadate ions were prepared by dissolving 0.141 g of NH_4VO_3 in 20 mL of water for the product (A); and 0.130 g of NH_4VO_3 for the product (B). An aqueous sodium hydroxide solution (15 mL) was added to each solution of ammonium metavanadate, at a molar ratio of 1:1. The solutions containing vanadate ions were heated up to 343 K to obtain transparent aqueous solutions and then added dropwise to the continuously stirred solutions of Ln^{3+} .

Then, water (up to 40 mL) was added to the as-prepared solutions, and, in the next step, the pH of each solution was adjusted to ≈ 10 , using a 1.5 M solution of NaOH. The obtained mixtures were then transferred into Teflon-lined vessels and hydrothermally treated in an autoclave (for 18 h at 453 K).

Afterwards, the obtained white precipitates were dispersed several times in ethanol and water and centrifuged to purify the final products. The obtained products, i.e., YVO_4 : Er^{3+} and YVO_4 : Yb^{3+} and Er^{3+} were dried in an oven at 358 K for 15 h. Finally, the samples were ground in an agate mortar. Later, in order to enhance the crystallinity and the luminescence signal intensity of the products, they were calcined in a furnace for 4 h at 1173 K. After calcination, the products were ground again in an agate mortar.

2.2. Characterization

Powder X-ray diffraction patterns (XRD) were measured using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer (Billerica, MA, USA) in Bragg–Brentano geometry (Cu $K\alpha$ radiation $\lambda = 0.15406$ nm). Transmission electron microscopy (TEM) (Hitachi HI7700, Ltd. Tokyo, Japan) images were taken with a Hitachi HI7700 transmission electron microscope (100 kV accelerating voltage). An Andor Shamrock 500i spectrometer (Andor Technology Ltd., Belfast, UK), coupled with a silicon iDus CCD camera, working as a detector, was used for the emission spectra measurements. The samples were excited by the use of the fiber-coupled, solid-state diode pumped (SSDP) 975 and 785 nm lasers, i.e., FC-975-2W (CNI; Changchun, China) and LW-785-120-C12-DM (Lambdawave, Wroclaw, Poland), respectively.

In both cases, the beam spot sizes were $\approx 200 \mu\text{m}$ (Gauss profile), and the laser power was adjusted to $\approx 100 \text{ mW}$, for both excitation wavelengths, which corresponds to the power densities of $\approx 50 \text{ W cm}^{-2}$. The luminescence decay curves were recorded using a 200 MHz Tektronix MDO3022 oscilloscope, coupled to the R928 PMT (Hamamatsu, Shimokanzo, Japan) and a QuantaMaster™ 40 spectrophotometer (Photon Technology International, Birmingham Rd, Birmingham UK). A tunable Opolette 355LD UVDM, nano-second pulsed laser, with a repetition rate of 20 Hz (Opotek Inc., Faraday Ave Suite E, Carlsbad, CA, USA), was used as the excitation source.

3. Results

3.1. Structure and Morphology

The recorded XRD patterns of the obtained nanomaterials: $\text{YVO}_4: 2\% \text{Er}^{3+}$ and $\text{YVO}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}$ and $2\% \text{Er}^{3+}$ (Figure 1a) agree with the reference pattern from the ICDD database (International Centre for Diffraction Data, card no. 01-082-1968) of the tetragonal YVO_4 , crystallizing in the $I41/amd$ space group. Due to the nanocrystallinity of the particles obtained, a significant broadening of reflexes was observed.

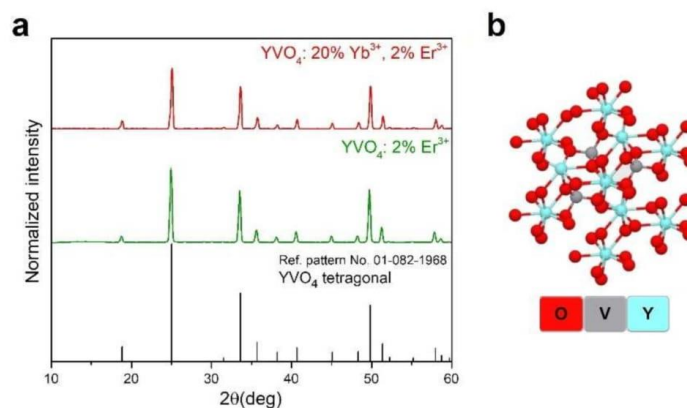


Figure 1. (a) Powder XRD patterns of the obtained $\text{YVO}_4: 2\% \text{Er}^{3+}$ and $\text{YVO}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}$ and $2\% \text{Er}^{3+}$ compounds and (b) a graphical representation of the arrangement of atoms in the crystal lattice of YVO_4 .

Figure 1b shows a graphical representation of the arrangement of atoms in the synthesized crystal structures. In the cases of the Er^{3+} doped and $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ co-doped YVO_4 materials, the Y^{3+} ions in the crystal lattice were partly substituted either by Er^{3+} ions or by Yb^{3+} and Er^{3+} ions, respectively. TEM images (Figure 2a,b) show that the obtained compounds were composed of irregular, agglomerated nanoparticles (NPs), and their average sizes were around $94 \pm 32 \text{ nm}$ for $\text{YVO}_4: \text{Er}^{3+}$ (Figure 2c) and $66 \pm 17 \text{ nm}$ for $\text{YVO}_4: \text{Yb}^{3+}$ and Er^{3+} (Figure 2d).

3.2. Luminescence Properties

The doping concentrations (20 mol.% of Yb^{3+} and 2 mol.% of Er^{3+}) were chosen based on our previous studies as well as the literature data [27,55,56]. This dopant ratio provides optimal, intense UC emissions, due to the efficient energy transfer process between Yb^{3+} and Er^{3+} . UC emission spectra were recorded in the range of 500–680 nm (Figure 3a; $\lambda_{\text{ex}} = 785$ or 975 nm ; pump power density $\approx 50 \text{ W/cm}^2$). The synthesized nanomaterials exhibit a very bright green UC luminescence that is clearly visible to the naked eye.

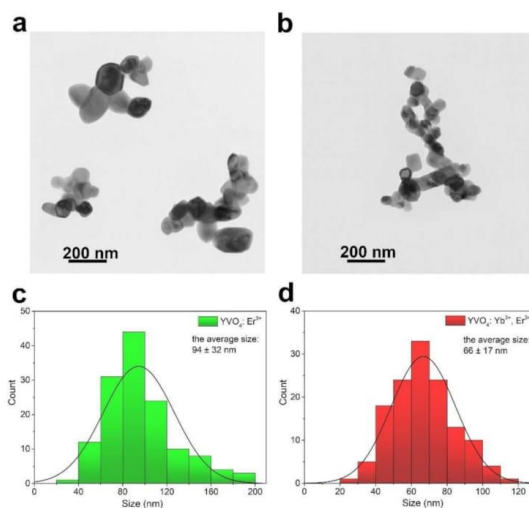


Figure 2. (a,b) TEM images and (c,d) corresponding size distribution histograms of the obtained nanomaterials, i.e., (a,c) $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ and (b,d) $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$ and Er^{3+} .

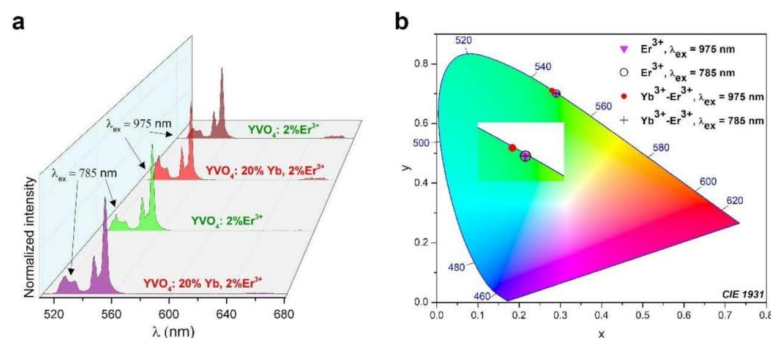


Figure 3. (a) Normalized UC emission spectra of the synthesized $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ and $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$ and Er^{3+} nanomaterials, measured at two different laser excitations ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ or 975 nm; ≈ 50 W/cm²) and (b) the corresponding chromaticity diagram (CIE 1931).

When using $\lambda_{\text{ex}} = 785$ nm, the emission spectrum of $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ consists of only two narrow, sharp bands from Er^{3+} : ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (530 nm) and ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (550 nm), associated with its $4f-4f$ radiative transitions (both located in the green region of the spectrum). However, in the case of using $\lambda_{\text{ex}} = 975$ nm, the $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ and $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$ and Er^{3+} compounds exhibit an additional low intense band located around 670 nm, corresponding to the ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transition of Er^{3+} . During the excitation of the co-doped nanomaterial $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$ and Er^{3+} with a 785 nm laser, a low-intensity band located around 670 nm was also visible. All bands are split into several Stark components due to the effects of the crystal-field.

In both synthesized nanomaterials $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ and $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$, a pure green color of luminescence was achieved using $\lambda_{\text{ex}} = 785$ nm, as well as for the single-doped $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ (without ytterbium co-doping) excited at 975 nm, as presented in the chromaticity diagram in Figure 3b. However, for the nanomaterial $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ excited at 975 nm, the resulting color coordinates are slightly shifted (see Figure 3b).

Based on the measured UC emission spectra, we determined the values of color coordinates, summarized in Table 1, where they are all on the edge of green region, and this indicates a higher color purity of the resulting emissions originating from the obtained nanomaterials. To confirm this deduction, we estimated the color purity utilizing the following equation [67,68]:

$$\text{Color purity} = \frac{\sqrt{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2}}{\sqrt{(x_d-x_i)^2 + (y_d-y_i)^2}} \times 100\% \quad (1)$$

where (x,y) denote the color coordinates of the developed nanoluminophores; (x_i,y_i) are the color coordinates of the white illuminate point, which have fixed values of (0.3101,0.3162) [69], and (x_d,y_d) are the color coordinates of the dominated emissions, whose values can be determined through extending the straight line between the points of (x,y) and (x_i,y_i) to the other side (edge of the CIE diagram) [70]. The determined values of (x_d,y_d) and color purities for the studied nanomaterials are summarized in Table 1.

Table 1. The values of color coordinates, color purity and CCT for the synthesized $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ and $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$ and Er^{3+} nanomaterials.

Dopants	λ_{ex} (nm)	Color Coordinates				Color Purity (%)	CCT (K)
		x	y	x_d	y_d		
Er^{3+}	785	0.2845	0.7022	0.2841	0.7066	98.9	6179
Er^{3+}	975	0.2937	0.6943	0.2934	0.6997	98.6	6055
$\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	785	0.2965	0.6901	0.2966	0.6959	98.5	6018
$\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	975	0.2731	0.7101	0.2722	0.7186	97.9	6334

As expected, the single-doped sample ($\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$) excited at 785 nm reveals superior color purity of its green emission, namely, 98.9%. The color purity values change slightly with the manipulation of the chemical composition of the materials (dopant ions) and the excitation wavelengths. In addition to the color coordinates and color purity, the correlated color temperature (CCT) also plays an important role in determining the color properties of the generated emissions, and its value can be calculated using the following equations [70]:

$$\text{CCT} = -437n^3 + 3601n^2 - 6846n + 5514.31 \quad (2)$$

$$n = (x - x_e) / (y - y_e) \quad (3)$$

where (x_e,y_e) have fixed values of (0.3320,0.1858). Thereby, via using these aforementioned equations, the CCT values for the emissions of Er^{3+} -doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped YVO_4 nanomaterials excited with different wavelengths (785 or 975 nm) are calculated and presented in Table 1. As disclosed, by changing the dopant content and excitation wavelength, CCT values vary in the range of 6018 to 6334 K.

Additionally, it is worth noting that the intensity of the red emission band of Er^{3+} (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) may also be influenced by the synthesis method of the luminescent material [51,52,55,71,72]. In general, based on the available literature data, it can be concluded that thermal treatment, i.e., high temperatures used during the solid-state method or post-synthesis calcination favor green emissions—namely, the relative intensity of the red emission band is significantly lower compared to the green emission bands [51,52,55,71,72].

Figure 4 shows how the selected excitation wavelengths and the elemental composition (single- or co-doped samples) affect the intensity of UC emission of the nanomaterials studied. The excitation of the samples at 785 nm, resulted in higher UC emission intensity for the single-doped $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ compound. This is most plausibly because, in the case of a co-doped material, after the excited state absorption of Er^{3+} , some of the excitation energy is transferred back to the Yb^{3+} ions, namely, via $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ back energy transfer (BET),

which may further relax non-radiatively and radiatively (NIR emission of Yb^{3+}), resulting in a decrease in the intensity of Er^{3+} UC emission.

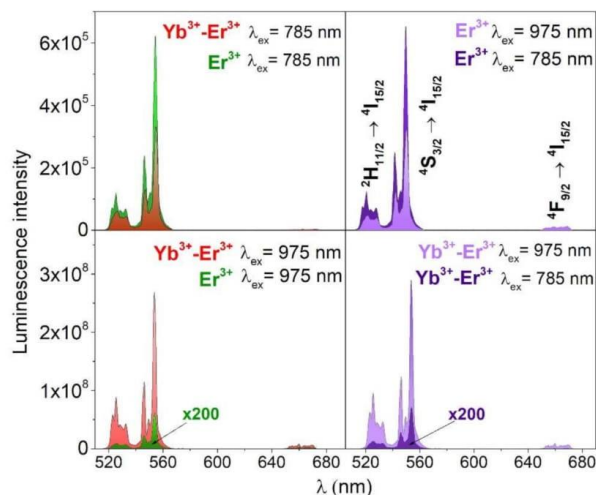


Figure 4. Non-normalized UC emission spectra of the obtained nanomaterials $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ and $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$; $\lambda_{\text{ex}} = 785$ or 975 nm (≈ 50 W/cm²).

While, as expected, the most intense UC luminescence is shown by the material co-doped with $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ ions, excited at 975 nm—namely, two orders of magnitude higher compared to the second excitation wavelength and the single-doped sample (see Figure 4). This is due to the high absorption cross-section of Yb^{3+} in the NIR range, centered around 975 nm ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ transitions of Yb^{3+}) and the effective energy transfer UC (ETU) from the sensitizing Yb^{3+} ions to the emitting Er^{3+} ions ($\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ ETU).

Importantly, using the 785 nm laser (allowing generation of the pure green luminescence), it is possible to excite the samples in the range of the first biological window (I-BW), i.e., $650\text{--}950$ nm [3,7,13]. In this range, the disturbing factors, including scattering or/and absorption of the laser beam by the biological tissues, are less pronounced, allowing for better penetration of the tissue by the excitation beam. This feature is particularly important, e.g., in the field of development of optical contactless nano-thermometers, which are particularly useful in biological and medical research and applications [7,13,20].

According to the available literature data, the up-converting materials obtained thus far, based on the Er^{3+} doped or $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ co-doped inorganic compounds do not show pure, green emission (without the influence of the red emission band) under the NIR laser excitation, i.e., in the I-BW spectral range. Table 2 summarizes the spectral characteristics of the luminescent nanomaterials based on the Er^{3+} emission in the vanadate matrices, among which, YVO_4 is the most commonly used host.

To date, pure green emission could be achieved only in the case of the conventional, UV-excited, down-shifting phosphors. Whereas, in the case of the up-converting materials, excited either in the I-BW or beyond, the red band was inherently present in the emission spectra.

The main radiative and non-radiative processes occurring in the studied nanomaterials are shown in Figure 5. In the case of the commonly studied systems, which are the $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ co-doped UC phosphor excited at 975 nm, the already discussed and well-established ETU mechanism dominates (Figure 5d) [2,84–88]. On the other hand, for the single-doped materials (a,c), co-doped materials (b) excited at 785 nm, the mechanisms responsible for

UC emission of Er^{3+} are predominantly ground state absorption (GSA) and excited state absorption (ESA) processes.

Table 2. Comparison of spectral characteristics of different Er^{3+} -activated luminescent materials, based on the vanadate matrices.

Host	Dopant Ions	Detectable Red Emission Band	λ_{ex} (nm)	Excitation in the I-BW	Refs.
YVO ₄	Er^{3+}	No	785	Yes	This work
	Er^{3+}	Yes	975	No	
	$\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$	Yes	785	Yes	
	$\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$	Yes	975	No	
YVO ₄	Er^{3+}	Yes	305–340	No	[73]
	$\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$	Yes	290–330	No	
YVO ₄	Er^{3+}	No	223	No	[74]
YVO ₄	Er^{3+}	Yes	310	No	[75]
YVO ₄	Er^{3+}	No	300	No	[76]
YVO ₄	Er^{3+}	No	317	No	[77]
YVO ₄	$\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$	Yes	980	No	[51]
YVO ₄	$\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$	Yes	975	No	[57]
YVO ₄	$\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$	Yes	980	No	[78]
YVO ₄	$\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$	Yes	985	No	[31]
YVO ₄	$\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$	Yes	970	No	[79]
YVO ₄	$\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$	Yes	980	No	[54]
YVO ₄	$\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$	Yes	980	No	[80]
YVO ₄	$\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$	Yes	980	No	[28]
YVO ₄	$\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$	Yes	980	No	[81]
YVO ₄	$\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$	No	257	No	[82]
	$\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$	Yes	980	No	
Ba ₂ GdV ₃ O ₁₁	$\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$	Yes	978	No	[62]
K ₃ Y(VO ₄) ₂	$\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$	Yes	980	No	[60]
GdVO ₄	$\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$	Yes	980	No	[83]

In the latter case (b), the ETU mechanism may also contribute; however, it appears to be less efficient compared to the GSA and ESA mechanisms. Importantly, pure green luminescence, i.e., no red emission band in the spectrum, can only be fully achieved for a single-doped nanomaterial excited at 785 nm (directly into the $^4\text{I}_{9/2}$ level of Er^{3+}). This is because, only in that case (a), the $^4\text{F}_{9/2}$ level cannot be effectively populated (at least at room temperature), as evidenced by the measured spectra and energy level diagrams depicted.

The only way to theoretically populate this level would be a multi-phonon relaxation (from the $^4\text{S}_{3/2}$ level), which is often considered in the literature to be responsible for the red emission of Er^{3+} [2,85,86]. However, as the $^4\text{S}_{3/2}$ and $^4\text{F}_{9/2}$ levels are separated by $\approx 3000\text{ cm}^{-1}$, at least four phonons are required to populate the lower-lying state (assuming the highest-energy phonon mode is $\approx 900\text{ cm}^{-1}$ in the vanadate crystal lattice), which evidently makes the mentioned multi-phonon relaxation process less efficient, compared to the competing green emission from the $^4\text{S}_{3/2}$ state in the system studied. Whereas, in other cases (b–d), a red emission band can be observed because the $^4\text{F}_{9/2}$ level can be populated via the ESA mechanism from the $^4\text{I}_{13/2}$ level (see the energy level diagrams in Figure 5).

In order to confirm the validity of the postulated UC emission mechanisms, we measured the UC emission decay curves for the YVO₄: Er^{3+} and YVO₄: $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ nanomaterials, excited at $\lambda_{\text{ex}} = 785$ or 975 nm ; monitored at $\lambda_{\text{em}} = 530$ (a), 550 (b) and 660 nm (c), which are presented in Figure 6. It is clear that, in the case of the samples co-doped with $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ ions (violet and red curves), the ETU mechanism dominates in the UC processes, which is manifested by the appearance of the rise curve in the initial parts of the curve profiles (with maximum intensity around $\approx 3\text{--}4\ \mu\text{s}$).

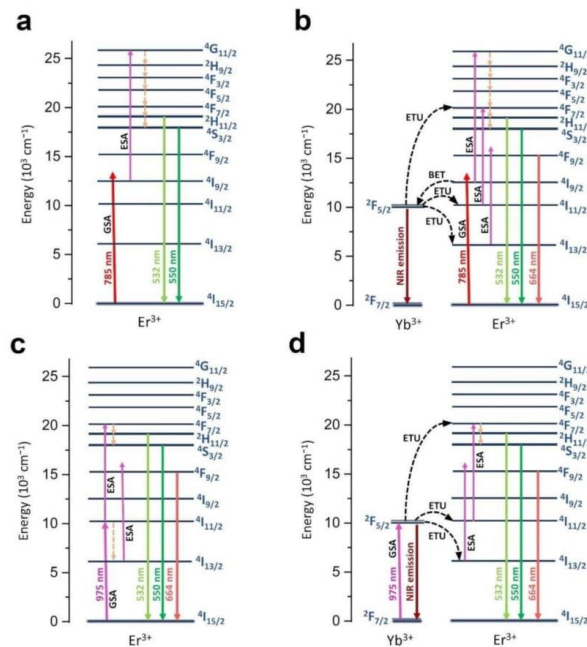


Figure 5. Energy level diagrams showing the main radiative (continuous lines) and non-radiative (dashed lines) processes occurring in the nanomaterials studied, i.e., (a) YVO₄: Er³⁺, λ_{ex} = 785 nm; (b) YVO₄: Yb³⁺-Er³⁺, λ_{ex} = 785 nm; (c) YVO₄: Er³⁺, λ_{ex} = 975 nm; (d) YVO₄: Yb³⁺-Er³⁺, λ_{ex} = 975 nm.

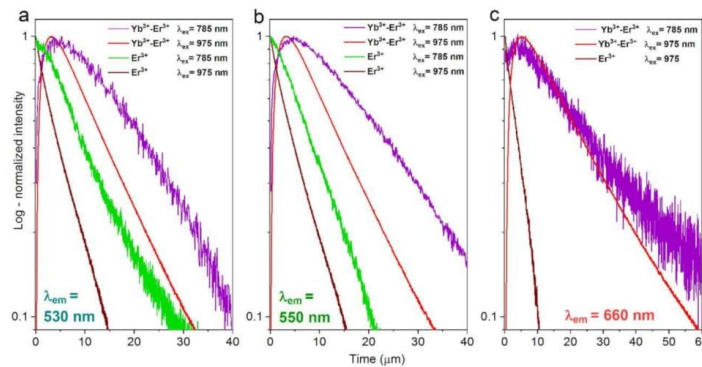


Figure 6. Normalized UC emission decay curves for the YVO₄: Er³⁺ and YVO₄: Yb³⁺-Er³⁺ nanomaterials, excited at λ_{ex} = 785 or 975 nm; monitored at λ_{em} = 530 (a), 550 (b) and 660 nm (c).

Whereas, in the case of the single-doped samples, containing only Er³⁺ ions, we observe only simple decay profiles, without any rise component, alike at 975 and 785 nm excitations, confirming the dominant contribution of the GSA and ESA mechanisms. Note, the rise curves/components, which are typically observed in many up-converting materials, are related to the energy transfer from the sensitizer (light harvesting ion) to the emitting ions, which, in our case, are Yb³⁺ and Er³⁺ ions, respectively.

The deviations from the pure exponential character of the recorded luminescence decay curves are mainly due to the quenching effects, such as interionic cross-relaxation processes. That is why we simply used the following equation to estimate the average UC emission lifetimes for all observed transitions in the studied systems:

$$\tau = \frac{\int I(t) \cdot t dt}{\int I(t) dt} \quad (4)$$

where τ is the average decay time of UC luminescence and $I(t)$ is the intensity at time t . The calculated lifetime values are given in Table 3. As expected, in the case of the Yb³⁺-Er³⁺ co-doped systems the UC lifetimes are much longer (≈ 11 – $24 \mu\text{s}$) compared to the ones doped only with Er³⁺ (≈ 3 – $8 \mu\text{s}$).

Table 3. Determined average UC emission lifetimes for the YVO₄: Er³⁺ and YVO₄: Yb³⁺-Er³⁺ nanomaterials (excited at $\lambda_{\text{ex}} = 785$ or 975 nm) for the transitions ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ and ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$.

Dopant Ions (λ Excitation)	UC Luminescence Lifetimes (τ) for the Transitions		
	${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (530 nm)	${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (550 nm)	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (660 nm)
Yb ³⁺ -Er ³⁺ (975 nm)	11.35 μs	11.66 μs	19.38 μs
Yb ³⁺ -Er ³⁺ (785 nm)	20.12 μs	20.76 μs	24.26 μs
Er ³⁺ (975 nm)	3.37 μs	3.58 μs	3.05 μs
Er ³⁺ (785 nm)	7.73 μs	7.01 μs	-

This is simply due to the presence of Yb³⁺ in the first case (the intrinsic lifetime of the Yb³⁺ ${}^2\text{F}_{5/2}$ excited state), and the related energy transfer to the emitting Er³⁺ ions, leading to the overall prolongation of the lifetimes. On the other hand, the UC lifetimes are almost twice as long for the systems excited with 785 nm laser (higher energy), compared to the 975 nm excitation. This is plausibly due to the excitation of the electrons to higher excited states (${}^4\text{G}_{11/2}$) with a 785 nm laser (see Figure 5), subsequently leading to the longer relaxation time (via more intermediate excited states) to the emitting levels.

In order to determine and confirm the number of photons required for UC processes in the systems studied, the dependences of the integrated luminescence intensity (for each emission band) on the applied laser power were investigated and are presented as log–log plots in Figure 7. As expected, all emission bands of Er³⁺ were associated with two-photon transitions, both for $\lambda_{\text{ex}} = 785$ nm and $\lambda_{\text{ex}} = 975$ nm, alike for the single- and co-doped nanomaterials, as evidenced by the determined slope values, which are significantly higher than unity (one-photon process), being typically close to the ideal value of two (two-photon process).

The observed deviations from the ideal value (2) are common to UC materials, and they are typically associated with the processes of non-radiative quenching of the excited states of Er³⁺, such as multi-phonon relaxation and cross-relaxation phenomena [9]. To determine the number of photons participating in the transitions associated with the observed UC emission bands, we used the well-known relation $I_{\text{UC}} \propto (I_{\text{pump}})^n$. In this relation, I_{UC} is the UC emission intensity, I_{pump} is the pump laser power density, and n is the number of photons involved in the UC mechanism. Performing a simple linear fitting, n can be calculated from the slopes of the plotted UC emission intensity as a function of the pump power in both the logarithmic representations [89–91].

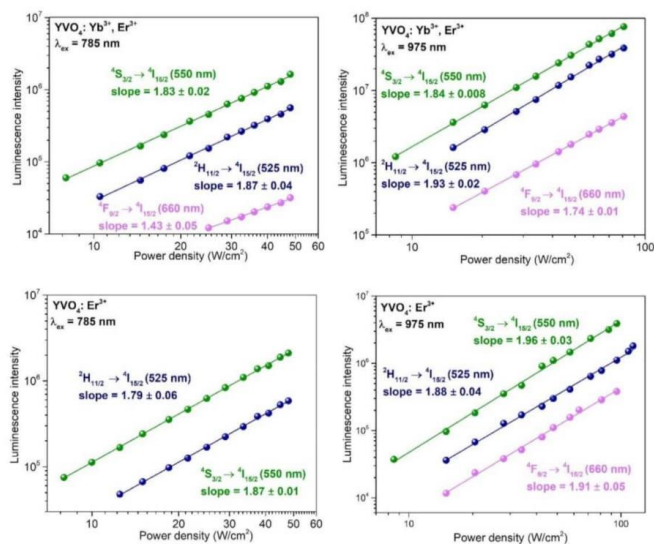


Figure 7. The log–log plots showing the dependences of the integrated UC luminescence intensity on the laser power for the samples YVO₄:Er³⁺ and YVO₄:Yb³⁺-Er³⁺. The determined slope values (by linear fitting) correspond to the number of photons participating in the particular transitions.

4. Conclusions

Here, we demonstrated the possibility of generating pure green UC emission by changing the UC mechanisms via manipulating the excitation wavelengths and the elemental composition of the dopants, thereby, resulting in altered energy migration pathways and ET processes. We achieved this goal by suppressing the population of the ⁴F_{9/2} level of Er³⁺ in inorganic, vanadate-based up-converting nanoparticles.

The nanomaterials of interest were single- or co-doped YVO₄:Er³⁺ and YVO₄:Yb³⁺-Er³⁺, respectively, obtained by a combination of hydrothermal and calcination methods. The synthesized compounds showed intense, visible to the naked eye green UC luminescence that was observable at various excitation wavelengths, i.e., λ_{ex} = 785 nm or λ_{ex} = 975 nm. The influence of the excitation wavelength and elemental composition on the intensity of the UC emission was investigated.

This study showed that, in order to obtain pure green UC emission (without any contribution of the red emission band in the spectrum) from the Er³⁺-doped inorganic matrices, the optically active phase should not contain Yb³⁺ ions and should be excited with higher-energy NIR light, such as a 785 nm laser, instead of the commonly used 975/980 nm lasers. The proposed strategy might be particularly important from the point of view of optoelectronics, lighting techniques, energy conversion etc.—in other words, whenever it is desired to generate light with a pure, single color.

Author Contributions: Conceptualization, N.S. and M.R.; methodology, N.S. and M.R.; validation, P.W.; formal analysis, N.S.; investigation, N.S., M.R. and P.D.; resources, N.S., P.W. and S.L.; data curation, P.W.; writing—original draft preparation, N.S.; writing—review and editing, M.R., S.L. and P.D.; visualization, P.W.; supervision, S.L. and M.R.; project administration, M.R.; funding acquisition, N.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was supported by the Polish National Science Centre (grant No. UMO-2018/31/N/ST4/00684).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: All of the relevant data are available from the correspondence authors upon reasonable request. Source data are provided with this paper.

Acknowledgments: Natalia Stopikowska is a recipient of the Adam Mickiewicz University Foundation scholarship for the academic year 2021/2022.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Runowski, M.; Shyichuk, A.; Tyminiński, A.; Grzyb, T.; Lavín, V.; Lis, S. Multifunctional Optical Sensors for Nanomanometry and Nanothermometry: High-Pressure and High-Temperature Upconversion Luminescence of Lanthanide-Doped Phosphates—LaPO₄/YPO₄:Yb³⁺-Tm³⁺. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 17269–17279. [CrossRef] [PubMed]
- Nadort, A.; Zhao, J.; Goldys, E.M. Lanthanide Upconversion Luminescence at the Nanoscale: Fundamentals and Optical Properties. *Nanoscale* **2016**, *8*, 13099–13130. [CrossRef] [PubMed]
- Runowski, M.; Stopikowska, N.; Szeremeta, D.; Goderski, S.; Skwierczyńska, M.; Lis, S. Upconverting Lanthanide Fluoride Core@Shell Nanorods for Luminescent Thermometry in the First and Second Biological Windows: β-NaYF₄:Yb³⁺—Er³⁺@SiO₂ Temperature Sensor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 13389–13396. [CrossRef]
- Lim, C.S.; Aleksandrovsky, A.; Molocheev, M.; Oreshonkov, A.; Atuchin, V. Microwave Sol-Gel Synthesis and Upconversion Photoluminescence Properties of CaGd₂(WO₄)₄:Er³⁺/Yb³⁺ Phosphors with Incommensurately Modulated Structure. *J. Solid State Chem.* **2015**, *228*, 160–166. [CrossRef]
- Lim, C.S.; Aleksandrovsky, A.; Molocheev, M.; Oreshonkov, A.; Atuchin, V. Structural and Spectroscopic Effects of Li⁺ Substitution for Na⁺ in Li_xNa_{1-x}CaGd_{0.5}Ho_{0.05}Yb_{0.45}(MoO₄)₃ Scheelite-Type Upconversion Phosphors. *Molecules* **2021**, *26*, 7357. [CrossRef]
- Marciniak, L.; Bednarkiewicz, A.; Stefanski, M.; Tomala, R.; Hreniak, D.; Strek, W. Near Infrared Absorbing near Infrared Emitting Highly-Sensitive Luminescent Nanothermometer Based on Nd³⁺ to Yb³⁺ Energy Transfer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 24315–24321. [CrossRef] [PubMed]
- Benayas, A. *Near Infrared-Emitting Nanoparticles for Biomedical Applications*; Springer: Cham, Switzerland, 2020. [CrossRef]
- Hernández-Rodríguez, M.A.; Lozano-Gorrín, A.D.; Martín, I.R.; Rodríguez-Mendoza, U.R.; Lavín, V. Comparison of the Sensitivity as Optical Temperature Sensor of Nano-Perovskite Doped with Nd³⁺ Ions in the First and Second Biological Windows. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *255*, 970–976. [CrossRef]
- Runowski, M.; Goderski, S.; Przybylska, D.; Grzyb, T.; Lis, S.; Martín, I.R. Sr₂LuF₇:Yb³⁺-Ho³⁺-Er³⁺ Upconverting Nanoparticles as Luminescent Thermometers in the First, Second, and Third Biological Windows. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 6406–6415. [CrossRef]
- Gao, W.; Dong, J.; Liu, J.; Yan, X. Enhancement of Red Upconversion Emission of Cubic Phase NaLuF₄: Yb³⁺/Ho³⁺/Ce³⁺ Nanocrystals. *Mater. Res. Bull.* **2016**, *80*, 256–262. [CrossRef]
- Zhou, Y.; He, X.H.; Yan, B. Self-Assembled RE₂(MO₄)₃:Ln³⁺ (RE = Y, La, Gd, Lu; M = W, Mo; Ln = Yb/Er, Yb/Tm) Hierarchical Microcrystals: Hydrothermal Synthesis and up-Conversion Luminescence. *Opt. Mater.* **2014**, *36*, 602–607. [CrossRef]
- Oh, J.H.; Moon, B.K.; Choi, B.C.; Jeong, J.H.; Kim, J.H.; Lee, H.S. The Green Upconversion Emission Mechanism Investigation of GdVO₄:Yb³⁺, Er³⁺ via Tuning of the Sensitizer Concentration. *Solid State Sci.* **2015**, *42*, 1–5. [CrossRef]
- Kamimura, M.; Matsumoto, T.; Suyari, S.; Umezawa, M.; Soga, K. Ratiometric Near-Infrared Fluorescence Nanothermometry in the OTN-NIR (NIR II/III) Biological Window Based on Rare-Earth Doped β-NaYF₄ Nanoparticles. *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 1917–1925. [CrossRef] [PubMed]
- Xia, T.; Cui, Y.; Yang, Y.; Qian, G. A Luminescent Ratiometric Thermometer Based on Thermally Coupled Levels of a Dy-MOF. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 5044–5047. [CrossRef]
- Singh, S.K.; Kumar, K.; Rai, S.B. Er³⁺/Yb³⁺ Codoped Gd₂O₃ Nano-Phosphor for Optical Thermometry. *Sens. Actuators A Phys.* **2009**, *149*, 16–20. [CrossRef]
- Dong, B.; Liu, D.P.; Wang, X.J.; Yang, T.; Miao, S.M.; Li, C.R. Optical Thermometry through Infrared Excited Green Upconversion Emissions in Er³⁺—Yb³⁺ Codoped Al₂O₃. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 3–6. [CrossRef]
- Chen, Z.; Jia, H.; Sharafudeen, K.; Dai, W.; Liu, Y.; Dong, G.; Qiu, J. Up-Conversion Luminescence from Single Vanadate through Blackbody Radiation Harvesting Broadband near-Infrared Photons for Photovoltaic Cells. *J. Alloys Compd.* **2016**, *663*, 204–210. [CrossRef]
- Liu, Q.; Feng, W.; Li, F. Water-Soluble Lanthanide Upconversion Nanophosphors: Synthesis and Bioimaging Applications in Vivo. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *273–274*, 100–110. [CrossRef]
- Tsang, M.K.; Chan, C.F.; Wong, K.L.; Hao, J. Comparative Studies of Upconversion Luminescence Characteristics and Cell Bioimaging Based on One-Step Synthesized Upconversion Nanoparticles Capped with Different Functional Groups. *J. Lumin.* **2015**, *157*, 172–178. [CrossRef]
- Stopikowska, N.; Runowski, M.; Woźny, P.; Goderski, S.; Lis, S. Improving Temperature Resolution of Luminescent Nanothermometers Working in the Near-Infrared Range Using Non-Thermally Coupled Levels of Yb³⁺ & Tm³⁺. *J. Lumin.* **2020**, *228*, 117643. [CrossRef]

21. Runowski, M. *Pressure and Temperature Optical Sensors: Luminescence of Lanthanide-Doped Nanomaterials for Contactless Nanomanometry and Nanothermometry*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2019. [CrossRef]
22. Jaque, D.; Vetrone, F. Luminescence Nanothermometry. *Nanoscale* **2012**, *4*, 4301–4326. [CrossRef]
23. Dačanin, L.R.; Lukić-Petrović, S.R.; Petrović, D.M.; Nikolić, M.G.; Dramićanin, M.D. Temperature Quenching of Luminescence Emission in Eu³⁺- and Sm³⁺-Doped YNbO₄ Powders. *J. Lumin.* **2014**, *151*, 82–87. [CrossRef]
24. Brites, C.D.S.; Millán, A.; Carlos, L.D. Lanthanides in Luminescent Thermometry. *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* **2016**, *49*, 339–427. [CrossRef]
25. Brites, C.D.S.; Fiaczyk, K.; Ramalho, J.F.C.B.; Sójka, M.; Carlos, L.D.; Zych, E. Widening the Temperature Range of Luminescent Thermometers through the Intra- and Interconfigurational Transitions of Pr³⁺. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1–5. [CrossRef]
26. Brites, C.D.S.; Lima, P.P.; Silva, N.J.O.; Millán, A.; Amaral, V.S.; Palacio, F.; Carlos, L.D. Thermometry at the Nanoscale. *Nanoscale* **2012**, *4*, 4799–4829. [CrossRef]
27. Ma, R.; Shimmion, R.; McDonagh, A.; Maynard, P.; Lennard, C.; Roux, C. Fingerprint Detection on Non-Porous and Semi-Porous Surfaces Using YVO₄:Er,Yb Luminescent Upconverting Particles. *Forensic Sci. Int.* **2012**, *217*, 22–25. [CrossRef]
28. Nigoghossian, K.; Peres, M.F.S.; Primo, F.L.; Tedesco, A.C.; Pecoraro, E.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S.J.L. Infrared to Visible Up-Conversion in Biocellulose-Yttrium Vanadate Nanoparticle Composite Membranes: Demonstration of Chloroaluminum Phthalocyanine Light Emission Under Up-Converted Light Excitation. *Colloids Interface Sci. Commun.* **2014**, *2*, 6–10. [CrossRef]
29. Runowski, M.; Woźny, P.; Lis, S.; Lavín, V.; Martín, I.R. Optical Vacuum Sensor Based on Lanthanide Upconversion—Luminescence Thermometry as a Tool for Ultralow Pressure Sensing. *Adv. Mater. Technol.* **2020**, *5*, 1–8. [CrossRef]
30. Derfus, A.M.; Chan, W.C.W.; Bhatia, S.N. Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 11–18. [CrossRef]
31. Woźny, P.; Szczeszak, A.; Lis, S. Effect of Various Surfactants on Changes in the Emission Color Chromaticity in Upconversion YVO₄: Yb³⁺, Er³⁺ Nanoparticles. *Opt. Mater.* **2018**, *76*, 400–406. [CrossRef]
32. Zeng, L.; Pan, Y.; Zou, R.; Zhang, J.; Tian, Y.; Teng, Z.; Wang, S.; Ren, W.; Xiao, X.; Zhang, J.; et al. 808 Nm-Excited Upconversion Nanoprobes with Low Heating Effect for Targeted Magnetic Resonance Imaging and High-Efficacy Photodynamic Therapy in HER2-Overexpressed Breast Cancer. *Biomaterials* **2016**, *103*, 116–127. [CrossRef]
33. Toma, O.; Georgescu, S. Excited-State Absorption in Erbium-Doped Calcium Lithium Niobium Gallium Garnet. *J. Lumin.* **2014**, *154*, 553–558. [CrossRef]
34. Collins, J.; Geen, M.; Bettinelli, M.; Di Bartolo, B. Dependence of Cross-Relaxation on Temperature and Concentration from the ¹D₂ Level of Pr³⁺ in YPO₄. *J. Lumin.* **2012**, *132*, 2626–2633. [CrossRef]
35. Runowski, M.; Stopikowska, N.; Lis, S. UV-Vis-NIR Absorption Spectra of Lanthanide Oxides and Fluorides. *Dalt. Trans.* **2020**, *49*, 2129–2137. [CrossRef] [PubMed]
36. Yanhong, L.; Guangyan, H. Synthesis and Luminescence Properties of Nanocrystalline YVO₄:Eu³⁺. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 645–649. [CrossRef]
37. Mahlik, S.; Grinberg, M.; Cavalli, E.; Bettinelli, M.; Boutinaud, P. High Pressure Evolution of YVO₄:Pr³⁺ Luminescence. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 105401. [CrossRef]
38. Riwotzki, K.; Haase, M. Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanoparticles: YVO₄:Ln (Ln = Eu, Sm, Dy). *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10129–10135. [CrossRef]
39. Huang, S.; Wang, Z.; Zhu, Q.; Shi, X.; Wang, X.; Li, X.; Sun, X.; Li, J.G. A New Protocol for Templated Synthesis of YVO₄:Ln Luminescent Crystallites (Ln = Eu, Dy, Sm). *J. Alloys Compd.* **2019**, *776*, 773–781. [CrossRef]
40. Li, L.; Zhao, M.; Tong, W.; Guan, X.; Li, G.; Yang, L. Preparation of Cereal-like YVO₄:Ln³⁺ (Ln = Sm, Eu, Tb, Dy) for High Quantum Efficiency Photoluminescence. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 195601. [CrossRef] [PubMed]
41. Mahata, M.K.; Koppe, T.; Hofsäss, H.; Kumar, K.; Vetter, U. *Host Sensitized Luminescence and Time-Resolved Spectroscopy of YVO₄: Ho³⁺ Nanocrystals*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2015; Volume 76. [CrossRef]
42. Kalinichev, A.A.; Kurochkin, M.A.; Golyeva, E.V.; Kurochkin, A.V.; Lähderanta, E.; Mikhailov, M.D.; Kolesnikov, I.E. Near-Infrared Emitting YVO₄:Nd³⁺ Nanoparticles for High Sensitive Fluorescence Thermometry. *J. Lumin.* **2018**, *195*, 61–66. [CrossRef]
43. Pankratov, V.; Popov, A.I.; Shirmane, L.; Kotlov, A.; Feldmann, C. LaPO₄:Ce,Tb and YVO₄:Eu Nanophosphors: Luminescence Studies in the Vacuum Ultraviolet Spectral Range. *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 5. [CrossRef]
44. Erdei, S.; Ainger, F.W.; Ravichandran, D.; White, W.B.; Cross, L.E. Preparation of Eu³⁺: YVO₄ Red and Ce³⁺, Tb³⁺: LaPO₄ Green Phosphors by Hydrolyzed Colloid Reaction (HCR) Technique. *Mater. Lett.* **1997**, *30*, 389–393. [CrossRef]
45. Perala, R.S.; Singh, B.P.; Putta, V.N.K.; Acharya, R.; Ningthoujam, R.S. Enrichment of Crystal Field Modification via Incorporation of Alkali K⁺ Ions in YVO₄:Ho³⁺/Yb³⁺ nanophosphor and Its Hybrid with Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for Optical, Advanced Anticounterfeiting, Uranyl Detection, and Hyperthermia Applicati. *ACS Omega* **2021**, *6*, 19517–19528. [CrossRef] [PubMed]
46. Perala, R.S.; Joshi, R.; Singh, B.P.; Putta, V.N.K.; Acharya, R.; Ningthoujam, R.S. Brilliant Nonlinear Optical Response of Ho³⁺ and Yb³⁺ activated YVO₄ nanophosphor and Its Conjugation with Fe₃O₄ for Smart Anticounterfeit and Hyperthermia Applications. *ACS Omega* **2021**, *6*, 19471–19483. [CrossRef]
47. Runowski, M.; Woźny, P.; Stopikowska, N.; Martín, I.R.; Lavín, V.; Lis, S. Luminescent Nanothermometer Operating at Very High Temperature-Sensing up to 1000 K with Upconverting Nanoparticles (Yb³⁺/Tm³⁺). *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 43933–43941. [CrossRef]

48. Buissette, V.; Huignard, A.; Gacoïn, T.; Boilot, J.P.; Aschehoug, P.; Viana, B. Luminescence Properties of $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ (Ln = Nd, Yb, and Yb-Er) Nanoparticles. *Surf. Sci.* **2003**, *532–535*, 444–449. [[CrossRef](#)]
49. Sun, J.; Zhu, J.; Liu, X.; Du, H. Bright White Up-Conversion Emission from $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-Doped YVO_4 Phosphors. *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 2175–2179. [[CrossRef](#)]
50. Sobczyk, M. Influence of Nd^{3+} Concentration on Up-Conversion Fluorescence Colour in YVO_4 Co-Doped with Ho^{3+} , Yb^{3+} and Nd^{3+} Ions. *Mater. Lett.* **2012**, *88*, 86–88. [[CrossRef](#)]
51. Meng, Q.; Liu, T.; Dai, J.; Sun, W. Study on Optical Temperature Sensing Properties of $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ Nanocrystals. *J. Lumin.* **2016**, *179*, 633–638. [[CrossRef](#)]
52. Zharkov, D.K.; Shmelev, A.G.; Leontyev, A.V.; Nikiforov, V.G.; Lyadov, N.M.; Lobkov, V.S.; Samartsev, V.V.; Saiko, A.P.; Hemmer, P.R. Luminescence Properties of $\text{YVO}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ Nanoparticles Dispersed in Water. *J. Phys. Conf. Ser.* **2019**, *1283*, 012015. [[CrossRef](#)]
53. Shyichuk, A.; Câmara, S.S.; Weber, I.T.; Carneiro Neto, A.N.; Nunes, L.A.O.; Lis, S.; Longo, R.L.; Malta, O.L. Energy Transfer Upconversion Dynamics in $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. *J. Lumin.* **2016**, *170*, 560–570. [[CrossRef](#)]
54. Kshetri, Y.K.; Regmi, C.; Kim, H.S.; Lee, S.W.; Kim, T.H. Microwave Hydrothermal Synthesis and Upconversion Properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Doped YVO_4 Nanoparticles. *Nanotechnology* **2018**, *29*, 204004. [[CrossRef](#)]
55. Liang, Y.; Sun, K.; Wang, W.; Chui, P.; Sun, X. Hydrothermal Synthesis and Characterization of $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Microspheres. *Mater. Lett.* **2012**, *79*, 125–127. [[CrossRef](#)]
56. Yang, K.; Zheng, F.; Wu, R.; Li, H.; Zhang, X. Upconversion Luminescent Properties of $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Nano-Powder by Sol-Gel Method. *J. Rare Earths* **2006**, *24*, 162–166. [[CrossRef](#)]
57. Woźny, P.; Runowski, M.; Lis, S. Emission Color Tuning and Phase Transition Determination Based on High-Pressure up-Conversion Luminescence in $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Nanoparticles. *J. Lumin.* **2019**, *209*, 321–327. [[CrossRef](#)]
58. Szczesak, A.; Runowski, M.; Wiglusz, R.J.; Grzyb, T.; Lis, S. Up-Conversion Green Emission of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Ions Doped YVO_4 Nanocrystals Obtained via Modified Pechini's Method. *Opt. Mater.* **2017**, *74*, 128–134. [[CrossRef](#)]
59. Partl, G.J.; Hackl, I.; Götsch, T.; Penner, S.; Tribus, M.; Weinberger, N.; Petschnig, L.L.; Schildhammer, D.; Fuhrmann, G.L.; Huppertz, H.; et al. High Temperature Stable Bismuth Vanadate Composite Pigments via Vanadyl-Exchanged Zeolite Precursors. *Dye. Pigment.* **2017**, *147*, 106–112. [[CrossRef](#)]
60. Kimani, M.M.; Chen, H.; McMillen, C.D.; Anker, J.N.; Kolis, J.W. Synthetic and Spectroscopic Studies of Vanadate Glaserites I: Upconversion Studies of Doubly Co-Doped (Er, Tm, or Ho): $\text{Yb}:\text{K}_3\text{Y}(\text{VO}_4)_2$. *J. Solid State Chem.* **2015**, *226*, 312–319. [[CrossRef](#)]
61. Range, K.J.; Zintl, R.; Heyns, A.M. The Thermal Decomposition of Ammonium Metavanadate(V) in Open and Closed Systems. *Z. Nat. B* **1988**, *43*, 309–317. [[CrossRef](#)]
62. Kaczorowska, N.; Szczesak, A.; Lis, S. Synthesis and Tunable Emission Studies of New Up-Converting $\text{Ba}_2\text{GdV}_3\text{O}_{11}$ Nanopowders Doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$). *J. Lumin.* **2018**, *200*, 59–65. [[CrossRef](#)]
63. Stopikowska, N.; Runowski, M.; Skwierczyńska, M.; Lis, S. Improving Performance of Luminescent Nanothermometers Based on Non-Thermally and Thermally Coupled Levels of Lanthanides by Modulating Laser Power. *Nanoscale* **2021**, *13*, 14139–14146. [[CrossRef](#)]
64. Tong, Y.; Zhang, W.; Wei, R.; Chen, L.; Guo, H. $\text{Na}_2\text{YMg}_2(\text{VO}_4)_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphors: Up-conversion and optical thermometry. *Ceram. Int.* **2021**, *47*, 2600–2606. [[CrossRef](#)]
65. Sheldon, R.A. Fundamentals of Green Chemistry: Efficiency in Reaction Design. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1437–1451. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
66. Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301–312. [[CrossRef](#)]
67. Du, P.; Ran, W.; Hou, Y.; Luo, L.; Li, W. Eu^{3+} -Activated NaGdF_4 Nanorods for near-Ultraviolet Light-Triggered Indoor Illumination. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 4275–4285. [[CrossRef](#)]
68. Du, P.; Ran, W.; Li, W.; Luo, L.; Huang, X. Morphology Evolution of Eu^{3+} -Activated NaTbF_4 Nanorods: A Highly-Efficient near-Ultraviolet Light-Triggered Red-Emitting Platform towards Application in White Light-Emitting Diodes. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 10802–10809. [[CrossRef](#)]
69. Li, Y.C.; Chang, Y.H.; Lin, Y.F.; Lin, Y.J.; Chang, Y.S. High Color Purity Phosphors of $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$ Doped with Tm^{3+} and Er^{3+} . *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 5–8. [[CrossRef](#)]
70. Wang, X.; Zhao, Z.; Wu, Q.; Wang, C.; Wang, Q.; Yanyan, L.; Wang, Y. Structure, Photoluminescence and Abnormal Thermal Quenching Behavior of Eu^{2+} -Doped $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$: A Novel Blue-Emitting Phosphor for n-UV LEDs. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 8795–8801. [[CrossRef](#)]
71. Liang, Y.; Chui, P.; Sun, X.; Zhao, Y.; Cheng, F.; Sun, K. Hydrothermal Synthesis and Upconversion Luminescent Properties of $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Nanoparticles. *J. Alloys Compd.* **2013**, *552*, 289–293. [[CrossRef](#)]
72. Liu, Y.; Yang, Q.; Ren, G.; Xu, C.; Zhang, Y. Relationship between microstructure and the achieving of the single-band red upconversion fluorescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped crystallites. *J. Alloys Compd.* **2009**, *467*, 351–356. [[CrossRef](#)]
73. Yang, S.; Jiang, L.; Feng, J.; Li, J.; Chen, X.; He, M.; Chen, H. An Auto-Combustion Synthesis and Luminescence Properties of Polyhedral $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ (Ln = Eu, Sm, Yb/Er, Yb/Tm) Microcrystals. *J. Mater. Res.* **2019**, *34*, 3636–3644. [[CrossRef](#)]
74. Su, X.Q.; Yan, B. In Situ Chemical Co-Precipitation Synthesis of $\text{YVO}_4:\text{RE}$ (RE = $\text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) Phosphors by Assembling Hybrid Precursors. *J. Non. Cryst. Solids* **2005**, *351*, 3542–3546. [[CrossRef](#)]
75. Huang, P.; Chen, D.; Wang, Y. Host-Sensitized Multicolor Tunable Luminescence of Lanthanide Ion Doped One-Dimensional YVO_4 Nano-Crystals. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 3375–3381. [[CrossRef](#)]

76. Medvedev, V.A.; Mamonova, D.V.; Kolesnikov, I.E.; Khokhlova, A.R.; Mikhailov, M.D.; Manshina, A.A. Synthesis and Luminescence Properties of YVO₄: Nd³⁺, Er³⁺ and Tm³⁺ Nanoparticles. *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, *118*, 107990. [[CrossRef](#)]
77. Xu, Z.; Kang, X.; Li, C.; Hou, Z.; Zhang, C.; Yang, D.; Li, G.; Lin, J. Ln³⁺ (Ln = Eu, Dy, Sm, and Er) Ion-Doped YVO₄ Nano/Microcrystals with Multiform Morphologies: Hydrothermal Synthesis, Growing Mechanism, and Luminescent Properties. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6706–6715. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
78. Yu, H.; Tian, Z.; Wang, H.; Chen, B.; Sun, J.; Cheng, L.; Li, X.; Zhang, J.; Xu, S. Electrospinning-Derived YVO₄:Er/Yb Nanowires and Nanotubes with Temperature Sensitivity of Their up-Converted Emission. *Ceram. Int.* **2021**, *47*, 25777–25784. [[CrossRef](#)]
79. Mialon, G.; Türkcan, S.; Dantelle, G.; Collins, D.P.; Hadjipanayi, M.; Taylor, R.A.; Gacoin, T.; Alexandrou, A.; Boilot, J.P. High Up-Conversion Efficiency of YVO₄:Yb,Er Nanoparticles in Water down to the Single-Particle Level. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 22449–22454. [[CrossRef](#)]
80. Alkahtani, M.; Alfahd, A.; Alsofyani, N.; Almuqhim, A.A.; Qassem, H.; Alshehri, A.A.; Almughem, F.A.; Hemmer, P. Photostable and Small YVO₄:Yb,Er Upconversion Nanoparticles in Water. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1535. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
81. Zharkov, D.K.; Shmelev, A.G.; Latypov, I.Z.; Leontyev, A.V.; Nikiforov, V.G.; Lobkov, V.S.; Fedotov, I.V.; Alkahtani, M.H.; Hemmer, P.R.; Samartsev, V.V.; et al. Monitoring of the Luminescence Properties of the Upconversion YVO₄:Yb, Er Nanoparticles during Preparation Processes. *J. Phys. Conf. Ser.* **2020**, *1628*, 012012. [[CrossRef](#)]
82. Letters, L.P. Light Converting Yb³⁺ / Er³⁺ Doped YVO₄ Nanoparticles for Biological Applications. *Laser Phys.* **2020**, *17*, 075901. [[CrossRef](#)]
83. Yin, W.; Zhou, L.; Gu, Z.; Tian, G.; Jin, S.; Yan, L.; Liu, X.; Xing, G.; Ren, W.; Liu, F.; et al. Lanthanide-Doped GdVO₄ Upconversion Nanophosphors with Tunable Emissions and Their Applications for Biomedical Imaging. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6974–6981. [[CrossRef](#)]
84. Kuznetsov, S.; Ermakova, Y.; Voronov, V.; Fedorov, P.; Busko, D.; Howard, I.A.; Richards, B.S.; Turshatov, A. Up-Conversion Quantum Yields of SrF₂:Yb³⁺,Er³⁺ Sub-Micron Particles Prepared by Precipitation from Aqueous Solution. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 598–604. [[CrossRef](#)]
85. Saleta Reig, D.; Grauel, B.; Konyushkin, V.A.; Nakladov, A.N.; Fedorov, P.P.; Busko, D.; Howard, I.A.; Richards, B.S.; Resch-Genger, U.; Kuznetsov, S.V.; et al. Upconversion Properties of SrF₂:Yb³⁺,Er³⁺ Single Crystals. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 4093–4101. [[CrossRef](#)]
86. Lu, D.; Mao, C.; Cho, S.K.; Ahn, S.; Park, W. Experimental Demonstration of Plasmon Enhanced Energy Transfer Rate in NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ Upconversion Nanoparticles. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1–11. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
87. Lim, C.S.; Aleksandrovsky, A.S.; Molokeev, M.S.; Oreshonkov, A.S.; Ikonnikov, D.A.; Atuchin, V.V. Triple Molybdate Scheelite-Type Upconversion Phosphor NaCaLa(MoO₄)₃:Er³⁺/Yb³⁺: Structural and Spectroscopic Properties. *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 15541–15551. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
88. Lim, C.S.; Atuchin, V.; Aleksandrovsky, A.; Molokeev, M.; Oreshonkov, A. Microwave Sol-Gel Synthesis of CaGd₂(MoO₄)₄:Er³⁺/Yb³⁺ Phosphors and Their Upconversion Photoluminescence Properties. *J. Am. Ceram. Soc.* **2015**, *98*, 3223–3230. [[CrossRef](#)]
89. Pollnau, M.; Gamelin, D.; Lüthi, S.; Güdel, H.; Hehlen, M. Power Dependence of Upconversion Luminescence in Lanthanide and Transition-Metal-Ion Systems. *Phys. Rev. B—Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *61*, 3337–3346. [[CrossRef](#)]
90. Lei, Y.; Song, H.; Yang, L.; Yu, L.; Liu, Z.; Pan, G.; Bai, X.; Fan, L. Upconversion Luminescence, Intensity Saturation Effect, and Thermal Effect in Gd₂O₃: Er³⁺, Yb³⁺ Nanowires. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 174710. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
91. León-Luis, S.F.; Rodríguez-Mendoza, U.R.; Lalla, E.; Lavín, V. Temperature Sensor Based on the Er³⁺ Green Upconverted Emission in a Fluorotellurite Glass. *Sens. Actuators B Chem.* **2011**, *158*, 208–213. [[CrossRef](#)]

Luminescencyjny nanosensor wysokiej temperatury oparty o nietermalizowane poziomy jonów Yb^{3+} oraz Tm^{3+}

Nanotermometry luminescencyjne umożliwiają dokładne, precyzyjne i nieinwazyjne pomiary temperatury. Praktyczne zastosowanie wielu termometrów optycznych może być trudne, zwłaszcza w przypadku bioaplikacji, ze względu na rozpraszanie lub/i pochłanianie promieniowania przez żywe tkanki. Te techniczne przeszkody można przezwyciężyć stosując nanotermometry oparte na związkach upkonwersyjnych, przy rejestracji widm wzbudzenia i emisji w oknach biologicznych. W takich materiałach wymienione czynniki przeszkadzające są mniej aktywne, co pozwala na lepszą penetrację tkanek przez emitowane światło. Kolejną pracą badawczą włączoną w niniejszą dysertację doktorską jest artykuł (P2) pt.: „Improving temperature resolution of luminescent nanothermometers in the NIR range, using non-thermally coupled levels of Yb^{3+} & Tm^{3+} ”, w której podjęto i wykonano szczegółowe badania nad właściwościami luminescencyjnymi materiału, w warunkach wysokiej temperatury, celem stworzenia sensora użytecznego zarówno do badań przemysłowych, jak i biologicznych.

W wyniku przeprowadzenia syntezy współstrąceniowej oraz zastosowaniu metody hydrotermalnej w warunkach zwiększonej temperatury oraz ciśnienia (16 h, 34 bar, 453 K) i późniejszej kalcynacji (573 K, 4 h) otrzymano nanometryczny fluorek itru domieszkowany jonami Yb^{3+} i Tm^{3+} . Produkt wykonanych syntez został scharakteryzowany metodą proszkowej rentgenografii strukturalnej (XRD), która potwierdziła otrzymanie czystej formy krystalograficznej z grupy przestrzennej *Pnma*. Otrzymany materiał wykazywał na dyfraktogramach znaczące poszerzenie refleksów, świadczące o nanometrycznym rozmiarze cząstek (Rysunek 1a). Wykorzystując transmisyjną mikroskopię elektronową, oszacowano rozmiary otrzymanych nanomateriałów, a także wyliczono rozrzut wielkości ich cząstek (Rysunek 1 b-c). Zsyntetyzowany nanomateriał, pod wpływem wzbudzenia laserowego $\lambda_{ex} = 975$ nm, wykazywał intensywną, widoczną gołym okiem, niebieską luminescencję upkonwersyjną. Zarejestrowane widmo emisji w zakresie 400-960 nm, składało się z wąskich, ostrych pasm, które odpowiadały przejściom elektronowym *4f-4f*: dwufotonowym jonów Tm^{3+} oraz jednofotonowym jonów Yb^{3+} .

W celu zbadania właściwości termometrycznych materiału zarejestrowano widma emisji w funkcji temperatury, w zakresie 300-345 K (Rysunek 3 i S3). Wraz ze wzrostem temperatury, zaobserwowano zmniejszenie intensywności pasm emisyjnych pochodzących od jonów Tm^{3+} , natomiast intensywność pasm jonów Yb^{3+} nie ulegała istotnej zmianie.

Oszacowano luminescencyjne współczynniki intensywności pasm (*eng. LIR - luminescence intensity ratio*) dla stosunków pasm 940/452 nm , 940/474 nm, 940/650 nm oraz 940/800 nm. Dla ratiometrycznego pomiaru, jako odniesienie, zastosowano pasma pochodzące od jonów Yb³⁺.

W celu ilościowego porównania wydajności otrzymanego nanosensora, obliczono względne czułości (S_r) oraz rozdzielczości temperaturowe (δT ; Rysunek 4). Najlepszą czułość względną uzyskano dla 313 K, która wyniosła 1,58 % K⁻¹ dla LIR 940/452 nm. Dla pozostałych stosunków pasmowych wartości te wyniosły odpowiednio: 0,82 % K⁻¹ (940/474 nm), 0,93 % K⁻¹ (940/650 nm) i 0,80 % K⁻¹ (940/800 nm). Dzięki bardzo wysokiemu stosunkowi sygnału do szumu, najlepszą rozdzielczość temperaturową dla 313 K wyznaczono dla stosunku intensywności pasma 940/800 nm i wyniosła ona $\delta T = 0,22$ K. Dla pozostałych stosunków pasm, w tej samej temperaturze, wartości δT były znacznie gorsze.

Wyniki badań wykonanych w tej pracy wykazały, że zastosowanie luminescencyjnego stosunku pasm 940/800 nm zlokalizowanych w zakresie pierwszego okna biologicznego, skutkuje zadowalającą czułością temperaturową i zapewnia dużą dokładność, czyli bardzo wysoką rozdzielczość detekcji temperatury. Stąd, opracowany nanosensor może być potencjalnie wykorzystany w badaniach biologicznych, np. do określania zmian temperatury w tkankach, a także w innych dziedzinach wymagających podobnie wysokiej rozdzielczości przestrzennej (w skali nano-submikronowej) i wysokiej rozdzielczości temperaturowej.

Wkład własny w powstanie pracy: koncepcja badań, wykonanie syntez, zbadanie właściwości fotofizycznych otrzymanych materiałów, wykonanie pomiarów spektroskopowych w warunkach atmosferycznych oraz w warunkach wzrastającej temperatury, analiza uzyskanych wyników, opracowanie danych, przygotowanie grafik i manuskryptu.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jlumin>

Full Length Article

Improving temperature resolution of luminescent nanothermometers working in the near-infrared range using non-thermally coupled levels of Yb^{3+} & Tm^{3+}

Natalia Stopikowska, Marcin Runowski^{*}, Przemysław Woźny, Szymon Goderski, Stefan Lis^{**}

Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614, Poznań, Poland



ARTICLE INFO

Keywords:

Optical nanothermometers
Temperature-dependent properties
Luminescence intensity ratio (LIR)
Functional nanomaterials
Lanthanide ions

ABSTRACT

Up-converting nanothermometer YF_3 : 20% Yb^{3+} , 0.5% Tm^{3+} was obtained via hydrothermal synthesis and a subsequent post-synthesis thermal treatment. The nanomaterial formed a stable colloid and showed (under 975 nm excitation) blue upconversion luminescence visible to the naked eye. The emission spectrum consisted of five thulium ion bands (450–870 nm) and one ytterbium ion band (above ~900 nm). The determined band intensity ratios of the non-thermally coupled levels (non-TCLs), i.e. emission bands of Tm^{3+} and Yb^{3+} observed in the visible – NIR ranges, monotonously change with temperature. Using linear fits, the determined band intensity ratios were correlated with temperature, and the relative temperature sensitivities and temperature resolutions were calculated for four of them, associated with the non-TCLs of Yb^{3+} and Tm^{3+} . Utilizing the ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}/{}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ band intensity ratio of $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ (940/800 nm), located within the NIR spectral range of the first biological window, and exhibiting very high signal intensity, the developed nanothermometer has a decent relative sensitivity ($S_r \approx 1\% \text{ K}^{-1}$) and excellent temperature resolution ($\delta T \approx 0.2 \text{ K}$) at 313 K. The obtained material can be used to construct new nanothermometers, useful both in biological experiments and in industrial research.

1. Introduction

Optical measurements performed by the use of luminescent nanothermometers are fast, accurate, precise and non-invasive, allowing temperature sensing with high spatial and temperature resolution. Thanks to the use optical, non-contact luminescent nanothermometers, it is possible to non-invasively penetrate the cells and determine the temperature inside them by analyzing spectroscopic changes in the emission spectrum [1–3]. They can be also used for remote monitoring of temperature in the advanced electronics, where the controlling of temperature level is of crucial importance [2–4]. The luminescent nanothermometers are based on various compounds, such as inorganic fluorides, phosphates, vanadates doped with optically active d-block metal ions and lanthanide ions, as well as carbon dots and quantum dots, and the others [1–8]. Practical applications of many optical thermometers may be difficult, especially in the case of bioapplications, due to the fact that part of the incident and emitted radiation is scattered or/and absorbed by living tissues (blood, fat, skin) [1–5,9,10]. This

technical obstacle can be overcome by using nanothermometers based on up-converting compounds, with excitation and emission in biological windows, i.e. first 650–950 nm, second 1000–1400 nm and third 1500–1800 nm [1,11–14]. In such materials, the disturbing factors mentioned are less pronounced, allowing better penetration of tissue by light.

Up-conversion (UC) emission can be obtained using various inorganic matrices (e.g. LnF_3 , LnPO_4 , NaYF_4 , LnVO_4 , etc.) doped with lanthanide ions [5,15–17], which exhibit multicolor luminescence, as a consequence of their intrinsic *4f-4f* electron transitions. These *4f-4f* electronic transitions are prohibited by Laporte selection rules, which is associated with long emission lifetimes (μs – ms range) of lanthanide ions, their narrow emission bands, and little dependence on the coordination environment [18–23]. The up-converting system usually contains the ion (or ions) of the sensitizer, e.g. Yb^{3+} , and the ion (or ions) of the emission activator, e.g. Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} [1,5,9,11]. Upon laser irradiation, the harvested/accumulated energy from the sensitizer ions is transferred to the activator ions. Due to the absorption of at least two

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: runowski@amu.edu.pl (M. Runowski), blis@amu.edu.pl (S. Lis).<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117643>

Received 31 July 2020; Received in revised form 3 September 2020; Accepted 9 September 2020

Available online 16 September 2020

0022-2313/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

photons of low-energy radiation (usually NIR), the electron jumps to the excited level, from which later (returning to its ground state) it emits higher-energy radiation (usually in the visible range) [5,9,11,12,24]. It is also important that the obtained material absorbs and can be excited within the range of commercially available lasers.

Temperature has a notable influence on the spectroscopic properties of lanthanide ions. As the temperature rises, the following changes are observed: decrease or increase in the intensity of emission bands, the appearance of new bands in the emission spectrum, shortening of emission lifetimes, changes in luminescence intensity ratios (LIR), bandwidths, slight spectral displacement, different efficiency of energy transfer and charge transfer processes [1,3–5,9,25,26]. Most often, non-contact, optical nanothermometers are based on the fluorescence intensity ratio technique (FIR). In the case of lanthanide ions, in which 4f-4f electron transitions occur, it should be called the luminescence intensity ratio (LIR) [2,4,27]. This ratiometric method ensures: fast and uncomplicated measurement, high temperature resolution and good accuracy/precision [2–5,25,27–29]. The decrease in the intensity of selected bands, and the appearance of new bands in the emission spectrum is usually associated with thermalized levels of lanthanide ions. These levels are located close to each other and do not differ significantly in energy ($\approx 200\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$) [1–5]. Thermalized levels have ions such as Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} or Er^{3+} , which can be used as optical nanothermometers, based on changes in the intensity ratio of the bands in their emission spectra, corresponding to the particular thermally-coupled levels (TCLs) [3–5,25,27]. When the electron is at the excited level, as a result of providing additional thermal energy, it can go to the level above, from which it emits radiation. The consequence of this process is a decrease in the intensity of the lower energy band and the appearance (or the increase in intensity) of a new band coming from a higher energy level [26,30–32]. It should be emphasized that band intensity ratios associated with some non-TCLs of lanthanide ions can also be used to detect temperature changes in the system, e.g. taking benefits from different temperature-dependent quenching rates [1,5,13,25,27].

There are a lot of reports about the possibility of using the LIR technique for temperature detection [1,25–28,30]. Many lanthanide ions have various emission bands (both TCLs and non-TCLs), whose intensity ratios show satisfactory temperature relationships, which makes them attractive for the use in this technique, e.g. I) TCLs: Pr^{3+} LIR located around 522/537 nm ($^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5/{}^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$), 586/603 nm ($^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_6/{}^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$) and 700/723 nm ($^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{F}_4/{}^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$) [33]; Ho^{3+} LIR located around 444/482 nm ($^3\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8/{}^3\text{F}_2,3 \rightarrow ^5\text{I}_8$) [34]; Er^{3+} LIR located around 525/545 nm ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}/{}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) [1,28,30]; II) non-TCLs of single- and multi-doped systems, such as Yb^{3+} , Er^{3+} and Tm^{3+} co-doped systems, with LIR located around 1000/1230 (Yb^{3+}) $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}/(\text{Tm}^{3+})$ $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_6$, and around 1000/1550 (Yb^{3+}) $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}/(\text{Er}^{3+})$ $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ [35]; Ho^{3+} LIR located around 750/650 nm ($^3\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8/{}^2\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$) [36], just to name a few.

Here we report the inorganic nanoluminophore YF_3 : 20% Yb^{3+} , 0.5% Tm^{3+} , showing intense, visible to the naked eye UC luminescence ($\lambda_{\text{ex}} = 975\text{ nm}$), developed for temperature-sensing purposes. The nanomaterial synthesized shows both UC luminescence from thulium ions, as well as phonon-assisted emission from ytterbium ions (above $\approx 900\text{ nm}$) [21]. The luminescence properties of the material were analyzed in the 400–960 nm range, including the first biological window. The band intensity ratios of non-TCLs of Yb^{3+} and Tm^{3+} ions located in that broad spectral range, were used to calculate the corresponding relative sensitivities and temperature resolutions for the synthesized nanomaterial. We showed that using LIR of $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, located around 940/800 nm ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}/{}^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) the obtained nanothermometer exhibits excellent temperature resolution, i.e. $\delta T \approx 0.2\text{ K}$ at 313 K.

2. Methods

2.1. Materials

RE_2O_3 (RE = Y^{3+} , Yb^{3+} and Tm^{3+}) (99.99%, Stanford Materials, United States) were separately dissolved in HNO_3 (65%, ultrapure, POCh. S.A., Poland) to synthesize the appropriate nitrates $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$, and then evaporated to remove the excess of acid. The following reagents were purchased from Sigma Aldrich: ammonium fluoride (≥ 98 pure p.a.) and PEG 6000. Deionized water was used for all experiments.

2.2. Synthesis of YF_3 : Yb^{3+} , Tm^{3+}

The synthesis was performed to obtain 0.3 g of the YF_3 : 20% Yb^{3+} , 0.5% Tm^{3+} product. Aqueous solutions of $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ were mixed in a molar ratio 0.795 : 0.2 : 0.005, i.e. 3.311 mL of 0.355 M $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, 1.164 mL of 0.254 M $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ and 0.028 mL of 0.26 M $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$. Next, 20 mL of water and 25 mL of ethanol were admixed to the solution of Ln^{3+} ions. Then, 0.3 g of PEG 6000 (anti-agglomeration agent) was dissolved in the as-obtained solution, providing good biocompatibility of the final material. A solution, which contained the source of fluoride ions, was obtained by dissolving 0.7305 g of NH_4F (50% molar excess) and 0.15 g of PEG 6000 in 25 mL of water and ethanol 12.5/12.5 solvent system. The two solutions were heated up to 323 K. The solution of Ln^{3+} ions was added dropwise to the continuously stirred and heated solution of NH_4F . After the addition, the solutions were stirred for 1 h at 323 K. After this time, using dilute nitric acid, the pH of the solution was adjusted to ≈ 2.7 . The final solution was transferred into a Teflon-lined vessel and hydrothermally treated in a microwave-heated autoclave (16 h, 453 K). After hydrothermal treatment, the prepared white precipitate was purified by centrifugation and washing repeatedly with ethanol and water. The final product YF_3 : Yb^{3+} , Tm^{3+} was dried overnight in an oven (358 K), and after that the sample was ground in an agate mortar. In the next step, it was calcined in an oven for 4 h at 573 K, in order to improve crystallinity and luminescence of the material. After that, the sample was again ground in an agate mortar. A part of the product (0.016 g) was dispersed in 10 mL of water by the use of ultrasounds to obtain an aqueous colloid, exhibiting intense blue luminescence, under NIR irradiation.

2.3. Characterization

Powder X-ray diffraction pattern (XRD) was measured with a Bruker AXS D8 Advance diffractometer in Bragg-Brentano geometry, using $\text{Cu K}\alpha 1$ radiation $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$ ($6\text{--}60^\circ$ with 0.05° step scan mode). Transmission electron microscopy (TEM) images were obtained with a Hitachi HT7700 transmission electron microscope (100 kV accelerating voltage). Using dynamic light scattering technique (DLS), the particles size distribution and zeta potential were tested. Emission spectra were collected with an Andor Shamrock 500i spectrograph using a silicon iDus CCD camera as a detector. The sample was excited by the use of a fiber-coupled, solid-state diode pumped (SSDP) laser FC-975-2W (CNI). The laser beam was focused to about 0.2 mm spot in diameter, and the applied power was adjusted to 1 W. Before the thermometric experiments, a sufficiently low power of the laser was adjusted to avoid uncontrolled increase in temperature of the sample, by heating the material with the laser beam. When the band intensity ratio associated with Tm^{3+} thermalized levels remained constant, the laser induced heating effect do not occur.

3. Results and discussion

3.1. Structure and morphology

The recorded XRD pattern of the synthesized YF_3 : 20% Yb^{3+} , 0.5% Tm^{3+} nanomaterial (Fig. 1a) is consistent with the reference pattern

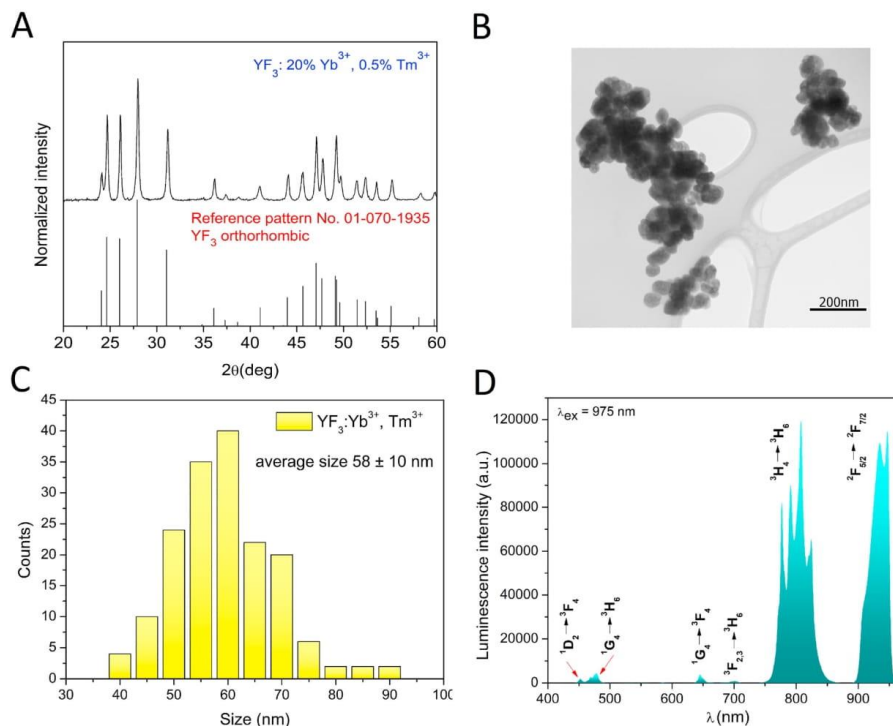


Fig. 1. (a) Powder XRD patterns of the $\text{YF}_3:20\% \text{Yb}^{3+}, 0.5\% \text{Tm}^{3+}$; (b) TEM image of obtained NPs, and the corresponding (c) size distribution histogram based on TEM; (d) emission spectrum of the obtained material; $\lambda_{\text{ex}} = 975 \text{ nm}$.

from the ICDD database (International Center for Diffraction Data, card no. 01-070-1935) of orthorhombic YF_3 , crystallizing in the $Pnma$ space group. The significant broadening of the reflexes results from the nanocrystallinity of the obtained particles. The TEM image (Fig. 1b) shows that the resulting material is in the form of nearly spherical, irregular agglomerated nanoparticles (NPs), and their average size is about $58 \pm 10 \text{ nm}$ (Fig. 1c). The obtained product formed a stable colloid (the NPs do not settle down over few hours), due to the small particles size and large surface charge, i.e. zeta potential of about $37 \pm 6 \text{ mV}$ at pH 7 (Fig. S1). DLS-based size distribution histogram is presented in Fig. S2.

3.2. Luminescence properties

The synthesized nanomaterial shows a strong, visible to the naked eye, blue up-conversion (anti-Stokes) luminescence (both in powder and colloid), after excitation with 975 nm laser. In this system, Yb^{3+} ions act as sensitizers, which transfer the absorbed NIR energy to the nearest emitting Tm^{3+} activator ions, and pump their excited states via energy-transfer UC processes. In the emission spectrum (Fig. 1d), the narrow, sharp bands are observed in the range of 400–960 nm, which correspond to the following $4f-4f$ electron transitions: UC emission from thulium ions, i.e. $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (800 nm), $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ (690 nm), $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (650 nm), $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (475 nm), $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (452 nm) and emission from ytterbium ions, i.e. $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (940 nm) transition (phonon-assisted emission) [21]. To remove the incident NIR laser beam during the measurements, we have used a short-pass filter 950 nm, which cuts off a part of the Yb^{3+} band, but this has a negligibly effect on the rate of

changes of the relative intensity ratios of the $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ bands as a function of temperature [1]. Thulium bands located in the emission spectra at 650, 690 and 800 nm, and the ytterbium band located at 940 nm, are in the range of the first biological window (650–950 nm), so they are especially appealing from the biological point of view. Fig. 2 schematically presents the observed energy migration paths in the obtained $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ nanomaterial, showing Tm^{3+} UC luminescence and Yb^{3+} emission.

In order to investigate thermometric properties of the synthesized NPs, their UC emission spectra were collected as a function of temperature, in the range of $\approx 300\text{--}345 \text{ K}$ (Fig. 3 and S3). Due to the large energy gap ($\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$) between the $^3\text{H}_4$ and $^3\text{F}_{2,3}$ levels of Tm^{3+} , these commonly used TCLs are thermalized at relatively high temperature values, so at room or mild temperature (below $\approx 350 \text{ K}$) Tm^{3+} ions exhibit low intensity of the emission band located around 690 nm (thermally-coupled with the band located around 800 nm) [5]. In other words, the thermal energy is too small to allow electrons to move easily between these levels in the mentioned temperature range, so in this work we have focused only on the non-TCLs of both ions.

In Fig. 3, a decrease in the intensity of Tm^{3+} bands, located in the range from 450 to 850 nm can be observed. The intensity of $\text{Yb}^{3+} \ ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ transition (band around 940 nm) almost does not change with increasing temperature. That is why, we used it as a reference for the radiometric temperature sensing. The bands located at 450, 475, 650 and 800 nm (Tm^{3+}) in relation to the one above 900 nm (Yb^{3+}), do not originate from thermalized levels. However, they clearly show different temperature-dependent quenching rates, hence, after appropriate correlation with temperature, their relative intensities or band ratios can be

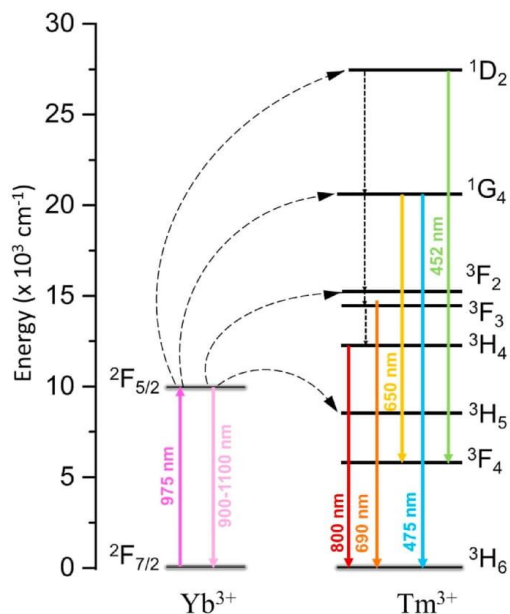


Fig. 2. Scheme of the energy levels of Yb^{3+} and Tm^{3+} , including the possible energy transfer UC, the observed radiative and main non-radiative processes in the $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ system.

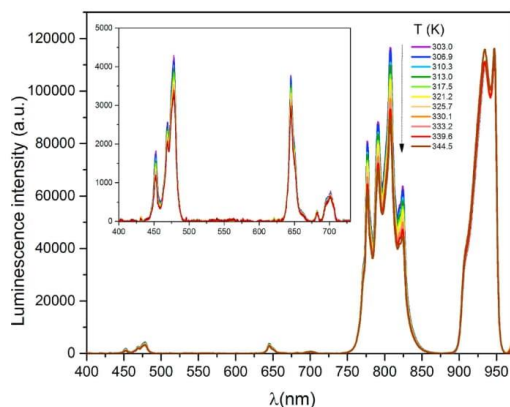


Fig. 3. Emission spectra of the synthesized $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ NPs, measured at increasing temperature values; $\lambda_{\text{ex}} = 975$ nm.

applied for thermal sensing purposes.

The determined luminescence intensity ratios (LIR) were successfully correlated with temperature, namely the bands ratios: 940/452, 940/474, 940/650 and 940/800 nm (Fig. 4 left). In each case, an increase in the value of the LIR parameter was observed, with increasing temperature. Favorably, the observed changes were monotonous and linear, so we used the simple linear fit functions to correlate them with temperature (see Fig. 4 left and Table 1). To calculate the error of LIR determination (presented as error bars), the value of the integrated noise

area was divided by the band area, taking into account both bands used for the particular LIR parameter. The error of temperature determination (by the use of a thermocouple during the measurements) is about ± 1 K, which results from the specifications of the apparatus.

In order to quantitatively compare the performance of the obtained nanothermometer, the relative temperature sensitivities (S_r), corresponding to the measured LIR parameters were calculated (Fig. 4 center). This very important sensitivity factor estimates how the analyzed parameter (in our case LIR) changes per 1 K [27]. The S_r value is usually expressed in $\% \text{ K}^{-1}$, and it is defined as:

$$S_r = 100\% \frac{dLIR}{dT} \frac{1}{LIR} \quad \text{Eq. (1)}$$

Additionally, temperature resolutions (δT) for the developed nanothermometer were determined based on Eq. (2), where δLIR is the uncertainty of the LIR determination.

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\delta LIR}{LIR} \quad \text{Eq. (2)}$$

Please note, in this work we discuss and compare thermometric properties at constant temperature value (313 K), which is more informative than showing maximum S_r at different temperatures and the corresponding (or minimum) δT values. This temperature is valid alike for electronics, and it is crucial for biological research, as cancer cells induce a temperature increase from 310 to 313 K in their local environment. Therefore, high relative temperature sensitivity and good temperature resolution in this range are desirable. The best S_r at 313 K was achieved for the 940/452 nm band intensity ratio, namely $1.58\% \text{ K}^{-1}$ (maximum $S_r \approx 1.9\% \text{ K}^{-1}$ around 300 K). This value compared to other reported relative sensitivities for non-thermalized bands is relatively high (see the next paragraphs). However, please note the band around 452 nm is beyond the spectral range of the biological window. For the other band ratios, S_r values at 313 K were calculated to be around $0.82\% \text{ K}^{-1}$ (940/474 nm), $0.93\% \text{ K}^{-1}$ (940/650 nm) and $0.80\% \text{ K}^{-1}$ (940/800 nm).

The calculated uncertainties of optical temperature determination are shown in Fig. 4 (right). Thanks to the very high signal-to-noise ratio, the best temperature resolution at 313 K was determined for the 940/800 nm band intensity ratio, i.e. $\delta T = 0.22$ K. Whereas, for the other ratios, at the same temperature δT values were much worse, i.e. 4.15 K for 940/452 nm, 2.73 K for 940/474 nm and 3.50 K for 940/640 nm. It is clear that the use of 940/800 nm band intensity ratio (situated in the NIR range of the first biological window) results in a satisfactory temperature sensitivity and provides great accuracy, i.e. very high resolution of temperature sensing. Hence, it can be potentially used in biological research, e.g. to determine temperature changes in tissues, as well as in other fields requiring alike high spatial resolution (in nano-/submicron-scale) and high temperature resolution.

To check the applicability and reliability of the developed nanothermometer, the thermal cycling of the sample was performed (Fig. S4). All measured LIRs reversibly change with temperature, confirming thermal stability of the material, and proving that it retains its thermometric properties after the repeated heating-cooling cycles.

Table 1 shows the fitting parameters and the calculated S_r and δT values at 313 K. Table 2 shows the S_r data for sensing with non-TCLs of different lanthanide-based luminescent thermometers, and δT values only for some of them, because most reports do not show temperature resolution data (determined in a comparable way). Based on the comparison presented in Table 2, it can be seen that the LIR 940/800 nm (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}/{}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$), located in the first biological window, shows the best values of δT in relation to the presented literature data. The obtained results indicate that the developed nanothermometer is suitable for thermal sensing, both in biological systems, and for industrial applications.

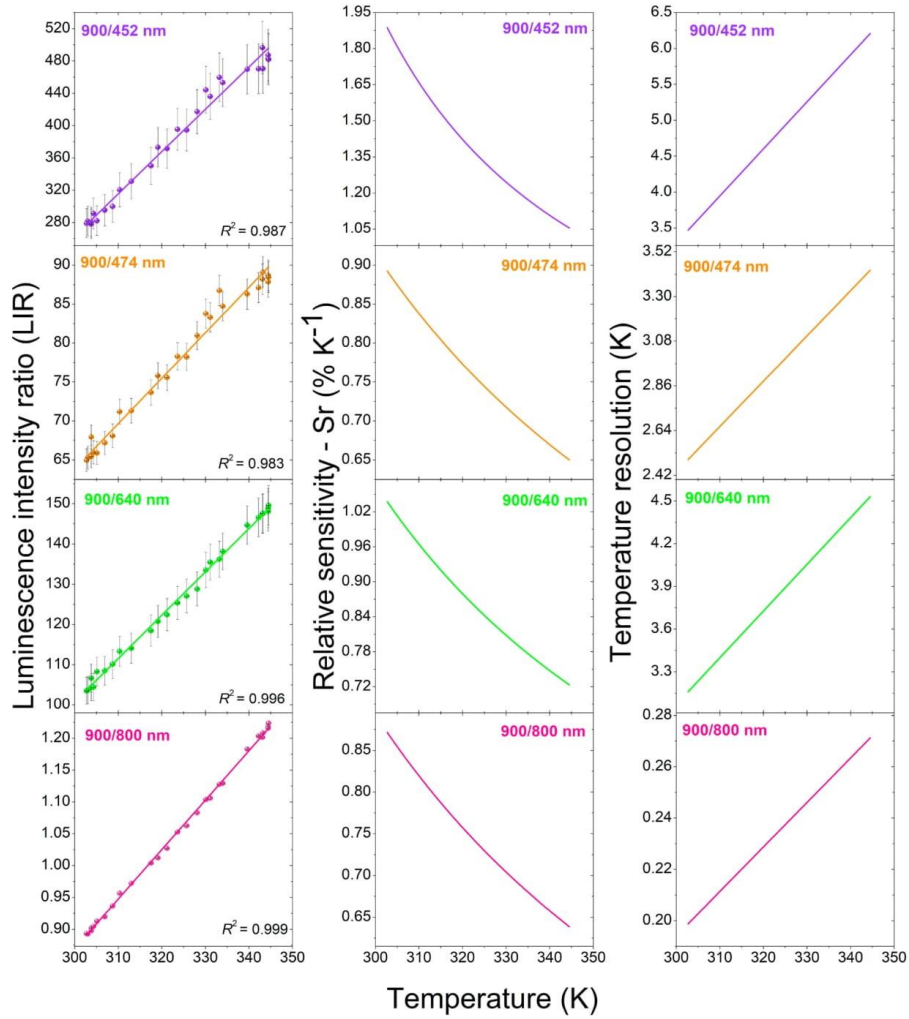


Fig. 4. (Left) Luminescence intensity ratios, (center) corresponding relative sensitivities (S_r) determined for different $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ band intensity ratios in the visible – NIR ranges, and (right) temperature resolution (δT) for the synthesized $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ sensor; $\lambda_{\text{exc}} = 975 \text{ nm}$.

Table 1

LIRs, the corresponding transitions and R [2] calculated on the basis of a linear fit, relative temperature sensitivities (S_r) and temperature resolutions (δT) at 313 K for the $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ nanomaterial.

LIR	Transitions	R [2]	Equation	S_r (% K^{-1})	δT (K)
940/452	${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ / ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$	0.987	$5.23T - 1307.029$	1.58	4.15
940/474	${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ / ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$	0.983	$0.58T - 111.276$	0.82	2.73
940/650	${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ / ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$	0.996	$1.08T - 221.940$	0.93	3.50
940/800	${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ / ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$	0.999	$7.76 \times 10^{-3}T - 1.459$	0.80	0.22

4. Conclusion

Here we have shown how to improve temperature sensing resolution of luminescent nanothermometers, using non-TCLs of Yb^{3+} and Tm^{3+} . Inorganic yttrium fluoride doped with ytterbium and thulium ions was obtained in the form of small NPs ($\approx 60 \text{ nm}$), using a hydrothermal method and a subsequent thermal post-treatment. The resulting nanomaterial formed a stable aqueous colloid, showing under NIR 975 nm laser excitation visible to the naked eye, blue up-conversion luminescence, originating from thulium ions. The temperature dependence of its luminescence properties was investigated in the range of 300–345 K. It was observed that the intensity of all bands resulting from Tm^{3+} decreases with increasing temperature, while the band resulting from Yb^{3+} showed almost constant intensity. Ratiometric analysis was performed,

Table 2

Comparison of S_r and δT at 313 K for different inorganic, lanthanide-based phosphors, utilizing for temperature sensing band intensity ratios, corresponding to non-TCLs.

Dopant ions	Host	S_r, max (% K ⁻¹)	T (K)	S_r at 313 K (% K ⁻¹)	T_{range} (K)	δT at 313 K	Transitions	λ (nm)	Ref.
Yb ³⁺ -Tm ³⁺	YF ₃	1.89	303	1.58	303–345	4.15	(Yb ³⁺) ² F _{5/2} → ² F _{7/2} /(Tm ³⁺) ¹ D ₂ → ³ F ₄	940/452	This work
		0.89	303	0.82	303–345	2.73	(Yb ³⁺) ² F _{5/2} → ² F _{7/2} /(Tm ³⁺) ¹ G ₄ → ³ H ₆	940/474	
		1.04	303	0.93	303–345	3.89	(Yb ³⁺) ² F _{5/2} → ² F _{7/2} /(Tm ³⁺) ¹ G ₄ → ³ F ₄	940/650	
Yb ³⁺ -Tm ³⁺	LiNbO ₃	0.87	303	0.80	303–345	0.22	(Yb ³⁺) ² F _{5/2} → ² F _{7/2} /(Tm ³⁺) ¹ H ₄ → ³ H ₆	940/800	[37]
		0.73	365	0.64	300–800		(Tm ³⁺) ¹ F _{2,3} → ³ H ₆ /(Tm ³⁺) ¹ G ₄ → ³ F ₄	700/476	
		0.9	22	≈0.5	17–600	≈0.45	(Pr ³⁺) ³ P ₀ → ³ H ₆ /D ₂ → ³ H ₄	612	
Pr ³⁺	Sr ₂ GeO ₄	0.83	448	0.35	298–523		(Pr ³⁺) ³ P ₁ → ³ H ₄ /(Pr ³⁺) ³ P ₀ → ³ F ₂	540/655	[39]
		0.71	473	0.25	298–523		(Pr ³⁺) ¹ D ₂ → ³ H ₄ /(Pr ³⁺) ³ P ₀ → ³ H ₄	620/500	
		0.73	473	0.24	298–523		(Pr ³⁺) ¹ D ₂ → ³ H ₄ /(Pr ³⁺) ³ P ₀ → ³ F ₂	620/655	
Pr ³⁺	La ₂ MgTiO ₆	1.28	350	1.0	77–500		(Pr ³⁺) ³ P ₀ → ³ H ₄ /(Pr ³⁺) ¹ D ₂ → ³ H ₄	608/499	[40]
		0.71	473	0.25	298–523		(Er ³⁺) ¹ F _{7/2} → ⁴ I _{15/2} /(Er ³⁺) ⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	490/540	
		1.19	303	1.05	303–483		(Ce ³⁺) ⁵ d → 4f/(Tb ³⁺) ⁵ D ₄ → ⁷ F ₅	390/541	
Ce ³⁺ -Tb ³⁺	LiY ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂	0.4	298	0.38	298–473		(Er ³⁺) ¹ F _{7/2} → ⁴ I _{15/2} /(Er ³⁺) ⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	490/540	[41]
		0.59	303	0.55	303–593		(Er ³⁺) ¹ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2} /(Er ³⁺) ⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	806/654	
		1.15	303	1.1	303–593		(Er ³⁺) ¹ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2} /(Er ³⁺) ⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	806/540	
Gd ³⁺ -Er ³⁺	NaErF ₄ @NaGdF ₄	0.59	303	0.55	303–593		(Yb ³⁺) ² F _{5/2} → ² F _{7/2} /(Er ³⁺) ⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	1010/810	[1]
		1.64	337	1.44	299–337	0.8	(Yb ³⁺) ² F _{5/2} → ² F _{7/2} /(Er ³⁺) ⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	1010/660	
		0.96	337	0.79	299–337	1.0	(Er ³⁺) ⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2} /(Er ³⁺) ⁴ H _{11/2} → ⁴ I _{15/2}	654/	
Yb ³⁺ -Er ³⁺	NaGdF ₄	1.29	303	0.85	303–373		(Er ³⁺) ⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2} /(Er ³⁺) ⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	523,542	[44]
							(Er ³⁺) ⁴ H _{11/2} → ⁴ I _{15/2} /(Er ³⁺) ⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	520/652	
Yb ³⁺ -Er ³⁺	GeO ₂ -PbO-PbF ₂ glass ceramic	1.00	300	0.94	300–466		(Fe ³⁺) ⁴ T ₁ (⁴ G) → ⁶ A ₁ (⁶ S)/(Nd ³⁺) ⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	660/900	[46]
		0.56	193	0.1	123–573		(Bi ³⁺) ³ P ₁ → ¹ S ₀ /(Eu ³⁺) ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	313,392/	
		0.66	548	0.15	297–573			610	
Yb ³⁺ -Ho ³⁺ -Tm ³⁺	Y ₂ O ₃	0.69	303	0.62	303–703		(Tm ³⁺) ¹ G ₄ → ³ H ₆ /(Ho ³⁺) ⁵ F ₃ → ⁵ I ₈	477/488	[48]
Yb ³⁺ -Ho ³⁺ -Tm ³⁺	Gd ₂ (WO ₄) ₃	0.55	295	0.51	295–595		Tm ³⁺) ¹ G ₄ → ³ H ₆ /(Ho ³⁺) ⁵ S ₂ → ⁵ I ₈	473/540	[49]
		0.06	295	0.06	295–595		(Ho ³⁺) ⁵ F ₅ → ⁵ I ₈ /(Tm ³⁺) ¹ G ₄ → ³ H ₆	655/473	
		0.61	295	0.55	295–595		(Ho ³⁺) ⁵ F ₅ → ⁵ I ₈ /(Ho ³⁺) ⁵ S ₂ → ⁵ I ₈	655/540	
Yb ³⁺ -Ho ³⁺ -Tm ³⁺	KLu(WO ₄) ₂	0.6	295	0.55	295–323		(Tm ³⁺) ¹ F _{2,3} → ³ H ₆ /(Ho ³⁺) ⁵ S ₂ → ⁵ I ₈	696/545	[50]
Yb ³⁺ -Ho ³⁺ -Er ³⁺	β-NaLuF ₄	0.34	503	0.21	293–503		(Er ³⁺) ⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2} /(Ho ³⁺) ⁵ S ₂ → ⁵ F ₄ → ⁵ I ₇ /	659/547	[25]
Yb ³⁺ -Ho ³⁺ -Er ³⁺	β-NaLuF ₄	1.73	293	1.45	293–568		(Ho ³⁺) ⁵ I ₅ → ⁵ I ₈ /(Er ³⁺) ⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	887/817	[51]
		0.42	293	0.33	293–568		(Ho ³⁺) ⁵ I ₅ → ⁵ I ₈ /(Er ³⁺) ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	887/1545	
		0.21	430	0.18	293–568		(Ho ³⁺) ⁵ I ₅ → ⁵ I ₈ /(Er ³⁺) ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	1177/1545	
Yb ³⁺ -Er ³⁺ -Tm ³⁺	Na ₂ ZrF ₇	1.8	300	1.76	300–400		(Tm ³⁺) ³ H ₄ → ³ H ₆ /(Er ³⁺) ⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	800/673	[51]
Yb ³⁺ -Er ³⁺ -Tm ³⁺	LaF ₃ :Yb,Er/LaF ₃ :Yb,Tm core/shell	3.9	293	2.1	293–323	≈0.7	(Yb ³⁺) ² F _{7/2} → ² F _{5/2} /(Tm ³⁺) ³ H ₅ → ³ H ₆	1000/1230	[35]
		5.0	2.5	293–323	≈0.6	(Yb ³⁺) ² F _{7/2} → ² F _{5/2} /(Er ³⁺) ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	1000/1550		
Yb ³⁺ , Nd ³⁺ , Er ³⁺ , Tm ³⁺	SrF ₂ :Yb,Tm/Y,Yb,Er,Nd/Nd core/shell	≈1.6	333	1.45	293–333	1.7	(Yb ³⁺) ² F _{5/2} → ² F _{7/2} /(Nd ³⁺) ⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2}	980/1060	[52]

and the determined Yb³⁺/Tm³⁺ band intensity ratios were correlated with temperature using linear fits. The S_r and δT values for the developed nanothermometer were calculated. The best S_r at 313 K was achieved for the 940/452 band intensity ratio, namely 1.58% K⁻¹. For the other band intensity ratios, the S_r values were also relatively high, e.g. 0.82% K⁻¹ for 940/474 nm, 0.93% K⁻¹ for 940/650 nm and 0.80% K⁻¹ for 940/800 nm. However, the optimal value of temperature resolution at 313 K was achieved for the 940/800 nm band intensity ratio ($\delta T \approx 0.2$ K). That is why, the 940/800 nm luminescence intensity ratio having great signal intensity, satisfactory sensitivity and very good temperature resolution, could be used for temperature sensing in biological research and industrial applications, requiring precise and accurate temperature determination, feasible also in nano-sized regions.

Authors contribution

Natalia Stopikowska: Conceptualization, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data Curation, Writing - Original Draft, Writing - Review & Editing, Visualization, Project administration, Funding acquisition; **Marcin Runowski:** Conceptualization, Resources, Writing - Review & Editing, Supervision; **Przemysław Woźny:** Formal analysis, Validation, Visualization; **Szymon Goderski:** Validation, Data Curation, Resources; **Stefan Lis:** Conceptualization, Resources, Writing - Review

& Editing, Supervision

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was supported by the Polish National Science Centre (grant No. 2018/31/N/ST4/00684).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jlum.2020.117643>.

References

- [1] M. Runowski, N. Stopikowska, D. Szeremeta, S. Goderski, M. Skwierczyńska, S. Lis, Upconverting lanthanide fluoride Core/Shell nanorods for luminescent thermometry in the first and second biological windows: β-NaYF₄:Yb³⁺ - Er³⁺@

- SiO₂ temperature sensor, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 13389–13396, <https://doi.org/10.1021/acami.9b00445>.
- [2] C.D.S. Brites, P.P. Lima, N.J.O. Silva, A. Millán, V.S. Amaral, F. Palacio, L.D. Carlos, Thermometry at the nanoscale, *Nanoscale* 4 (2012) 4799–4829, <https://doi.org/10.1039/C2NR30663H>.
 - [3] D. Jaque, F. Vetrone, Luminescence nanothermometry, *Nanoscale* 4 (2012) 4301–4326, <https://doi.org/10.1039/C2NR30764B>.
 - [4] C.D.S. Brites, A. Millán, L.D. Carlos, Lanthanides in luminescent thermometry, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 49, Elsevier, 2016, pp. 339–427.
 - [5] M. Runowski, A. Shyichuk, A. Tyminski, T. Grzyb, V. Lavín, S. Lis, Multifunctional optical sensors for nanomanometry and nanothermometry: high-pressure and high-temperature upconversion luminescence of lanthanide-doped phosphates LaPO₄/YPO₄:Yb³⁺–Tm³⁺, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 17269–17279, <https://doi.org/10.1021/acami.8b02853>.
 - [6] S. Cao, J. Zheng, J. Zhao, Z. Yang, M. Shang, C. Li, W. Yang, X. Fang, Robust, Stable Ratiometric, Temperature sensor based on Zn–In–S quantum dots with intrinsic dual-dopant ion emissions, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 7224–7233, <https://doi.org/10.1002/adfm.201603201>.
 - [7] C. Wang, T. Hu, T. Thomas, S. Song, Z. Wen, C. Wang, O. Song, M. Yang, Surface state-controlled C-dot/C-dot based dual-emission fluorescent nanothermometers for intra-cellular thermometry, *Nanoscale* 10 (2018) 21809–21817, <https://doi.org/10.1039/C8NR07445C>.
 - [8] H. Zhao, A. Vomiero, F. Rosei, Tailoring the heterostructure of colloidal quantum dots for ratiometric optical nanothermometry, *Small* 16 (2020) 2000804, <https://doi.org/10.1002/sml.202000804>.
 - [9] A. Nadort, J. Zhao, E.M. Goldys, Lanthanide upconversion luminescence at the nanoscale: fundamentals and optical properties, *Nanoscale* 8 (2016) 13099–13130, <https://doi.org/10.1039/C5NR08477F>.
 - [10] L. Labrador-Páez, M. Pedroni, A. Speghini, J. García-Solé, P. Haro-González, D. Jaque, Reliability of rare-earth-doped infrared luminescent nanothermometers, *Nanoscale* 10 (47) (2018) 22319–22328, <https://doi.org/10.1039/C8NR07566B>.
 - [11] A. Benayas, E. Hemmer, G. Hong, D. Jaque (Eds.), *Near Infrared-Emitting Nanoparticles for Biomedical Applications*, Springer, Cham, 2020, <https://doi.org/10.1007/978-3-030-32036-2>.
 - [12] W. Zheng, P. Huang, D. Tu, E. Ma, H. Zhu, X. Chen, Lanthanide-doped upconversion nano-bioprobes: electronic structures, optical properties, and biodection, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1379–1415, <https://doi.org/10.1039/C4CS00178H>.
 - [13] M. Kamimura, T. Matsumoto, S. Suyari, M. Umezawa, K. Soga, Ratiometric near-infrared fluorescence nanothermometry in the OTN-NIR (NIR II/III) biological window based on rare-earth doped β-NaYF₄ nanoparticles, *J. Mater. Chem. B* 5 (2017) 1917–1925, <https://doi.org/10.1039/C7TB00070G>.
 - [14] M.A. Hernández-Rodríguez, A.D. Lozano-Gorrín, I.R. Martín, U.R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín, Comparison of the sensitivity as optical temperature sensor of nano-perovskite doped with Nd³⁺ ions in the first and second biological windows, *Sens. Actuators B* 255 (2018) 970–976, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.140>.
 - [15] S. Zhou, G. Jiang, H. Wei, C. Duan, Y. Chen, M. Yin, Pr³⁺-doped β-NaYF₄ for temperature sensing with fluorescence intensity ratio technique, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 3739–3742, <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8010>.
 - [16] M. Kumar Mahata, T. Koppe, K. Kumar, H. Hofsäss, Vetter, Incorporation of Zn²⁺ ions into BaTiO₃:Er³⁺/Yb³⁺ nanophosphor: an effective way to enhance upconversion, defect luminescence and temperature sensing, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 20741–20753, <https://doi.org/10.1039/C5CP01874A>.
 - [17] S.K. Singh, K. Kumar, S.B. Rai, Er³⁺/Yb³⁺ codoped Gd₂O₃ nano-phosphor for optical thermometry, *Sens. Actuators A Phys.* 149 (2009) 16–20, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2008.09.019>.
 - [18] J.-C.G. Bünzli, Lanthanide photonics: shaping the nanoworld, *Trends Chem.* 1 (2019) 751–762, <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.05.012>.
 - [19] L. Zhou, P. Du, W. Li, L. Luo, G. Xing, Composition regulation triggered multicolor emissions in Eu²⁺-activated Li₄(Sr_{1-x}Ca_{1+x})(SiO₄)₂ for a highly sensitive thermometer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 9989–9996, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00967>.
 - [20] B.G. Wybourne, L. Smentek, *Optical Spectroscopy of Lanthanides*, CRC Press, New York, 2007, <https://doi.org/10.1201/9781420006933>.
 - [21] M. Runowski, S. Goderski, D. Przybylska, T. Grzyb, S. Lis, I.R. Martín, Sr₂LuF₇:Yb³⁺–Ho³⁺–Er³⁺ upconverting nanoparticles as luminescent thermometers in the first, second, and third biological windows, *ACS Nano Mater.* (2020) 6406–6415, <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c00839>.
 - [22] P. Du, L. Luo, X. Huang, J.S. Yu, Ultrafast synthesis of bifunctional Er³⁺/Yb³⁺ codoped NaBiF₄ upconverting nanoparticles for nanothermometer and optical heater, *J. Colloid Interface Sci.* 514 (2018) 172–181, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.12.027>.
 - [23] B. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, *Phys. Rev.* 127 (1962) 750–761, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>.
 - [24] F. Auzel, Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids, *Chem. Rev.* 104 (2004) 139–173, <https://doi.org/10.1021/cr020357g>.
 - [25] M. Runowski, A. Bartkowiak, M. Majewska, I.R. Martín, S. Lis, Upconverting lanthanide doped fluoride NaLuF₄:Yb³⁺–Er³⁺–Ho³⁺ optical sensor for multi-range fluorescence intensity ratio (FIR) thermometry in visible and NIR regions, *J. Lumin.* 201 (2018) 104–109, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.04.040>.
 - [26] H. Suo, F. Hu, X. Zhao, Z. Zhang, T. Li, C. Duan, M. Yin, C. Guo, All-in-One thermometer-heater up-converting platform YF₃:Yb³⁺, Tm³⁺ operating in the first biological window, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 1501–1507, <https://doi.org/10.1039/C6TC05449H>.
 - [27] M. Runowski, Pressure and temperature optical sensors: luminescence of lanthanide-doped nanomaterials for contactless nanomanometry and nanothermometry, in: C.M. Hussain (Ed.), *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry*, Elsevier, 2020, pp. 227–273, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816699-4.00010-4>.
 - [28] M. Runowski, P. Woźny, S. Lis, V. Lavín, I.R. Martín, Optical vacuum sensor based on lanthanide upconversion—luminescence thermometry as a tool for ultralow pressure sensing, *Adv. Mater. Technol.* 5 (2020) 1901091, <https://doi.org/10.1002/admt.201901091>.
 - [29] S.F. Leon-Luis, U.R. Rodríguez-Mendoza, E. Lalla, V. Lavín, Temperature sensor based on the Er³⁺ green upconverted emission in a fluorotellurite glass, *Sens. Actuators B* 158 (2011) 208–213, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.06.005>.
 - [30] S. Balabhadra, M. Debasu, C. Brites, R. Ferreira, L.D. Carlos, Upconverting nanoparticles working as primary thermometers in different media, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 13962–13968, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04827>.
 - [31] L. Tong, X. Li, R. Hua, L. Cheng, J. Sun, J. Zhang, S. Xu, H. Zheng, Y. Zhang, B. Chen, Optical temperature sensing properties of Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped NaLuF₄ crystals, *Curr. Appl. Phys.* 17 (2017) 999–1004, <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.03.021>.
 - [32] M. Mahata, T. Koppe, K. Kumar, H. Hofsäss, U. Vetter, Demonstration of temperature dependent energy migration in dual-mode YVO₄: Ho³⁺/Yb³⁺ nanocrystals for low temperature thermometry, *sci. For. Rep.* 6 (2016) 36342, <https://doi.org/10.1038/srep36342>.
 - [33] M. Runowski, P. Woźny, I. Martín, C. Lavín, S. Lis, Praseodymium doped YF₃:Pr³⁺ nanoparticles as optical thermometer based on luminescence intensity ratio (LIR) – studies in visible and NIR range, *J. Lumin.* 214 (2019) 116571, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116571>.
 - [34] S. Zhou, S. Jiang, X. Wei, Y. Chen, C. Duan, M. Yin, Optical thermometry based on upconversion luminescence in Yb³⁺/Ho³⁺ co-doped NaLuF₄, *J. Alloy. Compd* 588 (2014) 654–657, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.132>.
 - [35] E.C. Ximendes, U. Rocha, T.O. Sales, N. Fernández, F. Sanz-Rodríguez, I.R. Martín, C. Jacinto, D. Jaque, In vivo subcutaneous thermal video recording by supersensitive infrared nanothermometers, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1702249, <https://doi.org/10.1002/adfm.201702249>.
 - [36] H. Zhang, Y. Li, L. Shao, Z. Htwe, P. Yuan, Luminescence probe for temperature sensor based on fluorescence intensity ratio, *Opt. Mater. Express* 7 (2017) 1077, <https://doi.org/10.1364/OME.7.001077>.
 - [37] L. Xing, R. Ao, Y. Liu, W. Yang, Optical thermometry based on the non-thermally coupled levels of Tm (III) in LiNbO₃ crystals, *Spectrochim. Acta* 222 (2019) 117159, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117159>.
 - [38] C.D.S. Brites, K. Fiaczyk, J.F.C.B. Ramalho, M. Sójka, L.D. Carlos, E. Zych, Widening the temperature range of luminescent thermometers through the intra- and interconfigurational transitions of Pr³⁺, *Adv. Opt. Mater.* 6 (2018) 1701318.
 - [39] H. Zhang, Z. Gao, G. Li, Y. Zhu, S. Liu, K. Li, Y. Liang, A ratiometric optical thermometer with multi-color emission and high sensitivity based on double perovskite LaMg_{0.402}Nb_{0.598}O₃: Pr³⁺ thermochromic phosphors, *Chem. Eng. Sci.* 2020 (2020) 122491, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.122491>.
 - [40] R. Shi, L. Lin, P. Dorenbos, H. Liang, Development of a potential optical thermometric material through photoluminescence of Pr³⁺ in La₂MgTiO₆, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 10737–10745, <https://doi.org/10.1039/C7TC02661G>.
 - [41] L. Li, F. Qin, Y. Zhou, Y. Zheng, H. Zhao, Z. Zhang, Temperature sensing based on the ⁴F_{7/2}/²S_{3/2}–¹H_{5/2} upconversion luminescence intensity ratio in NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺ nanocrystals, *L. Lumin* 206 (2019) 335–341, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.10.023>.
 - [42] C. Jin, J. Zhang, W. Lu, Y. Fei, Tunable luminescence of LiY_{0.9}(SiO₄)₂:Ce³⁺–Tb³⁺–Sm³⁺ phosphors for LED and temperature-sensing applications, *J. Lumin.* 214 (2019) 116581, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116581>.
 - [43] K. Lu, Y. Yi, L. Xu, X. Sun, L. Liu, H. Li, Temperature-Independent Lifetime, Thermometer, Operated in a biological window of upconverting NaErF₄ nanocrystals, *Nanomaterials* 10 (2020) 24, <https://doi.org/10.3390/nano10010024>.
 - [44] J. Wang, H. Lin, Y. Cheng, X. Cui, GaoY., Ji Z., Xu J., Wang Y., A novel high-sensitive upconversion thermometry strategy: utilizing synergistic effect of dual-wavelength lasers excitation to manipulate electron thermal distribution, *Sens. Actuators B-Chem.* 278 (2019) 165–171, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.09.086>.
 - [45] A.A. Kalinichev, M.A. Kurochkin, A.Y. Kolomytsev, R.S. Khasbieva, Yu Kolesnikov E., Lähderanta E., Kolesnikov I.E., Yb³⁺/Er³⁺-codoped GeO₂-PbO-PbF₂ glass ceramics for ratiometric upconversion temperature sensing based on thermally and non-thermally coupled levels, *Opt. Mater.* 90 (2019) 200–207, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.02.035>.
 - [46] K. Kniec, M. Tikhomirov, B. Pozniak, K. Ledwa, Marciniak L., LiAl₅O₈:Fe³⁺ and LiAl₅O₈:Fe³⁺, Nd³⁺ as a new luminescent nanothermometer operating in 1st biological optical window, *Nanomaterials* 10 (2020) 189, <https://doi.org/10.3390/nano10020189>.
 - [47] Z. Zheng, J. Zhanga, X. Liub, R. Weia, F. Hua, H. Guoa, Luminescence and self-referenced optical temperature sensing performance in Ca₂Zr₂Al₃O₁₂:Bi³⁺, Eu³⁺ phosphors, *Ceram. Int.* 46 (2020) 6154–6159, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.081>.
 - [48] A. Pandey, V.K. Rai, Optical thermometry using FIR of two close lying levels of different ions in Y₂O₃:Ho³⁺–Tm³⁺–Yb³⁺ phosphor, *Appl. Phys. B* 113 (2013) 221–225, <https://doi.org/10.1007/s00340-013-5460-z>.
 - [49] H. Lu, H. Hao, Y. Gao, D. Li, G. Shi, Y. Song, Y. Wang, X. Zhang, Optical sensing of temperature based on non-thermally coupled levels and upconverted white light emission of a Gd₂(WO₄)₃ phosphor co-doped with in Ho(III), Tm(III), and Yb(III),

- Microchim Acta 184 (2017) 641–646, <https://doi.org/10.1007/s00604-016-2070-6>.
- [50] A. Savchuk Ol, J.J. Carvajal, M.C. Pujol, J. Massons, P. Haro-González, O. Martínez, J. Jiménez, M. Aguiló, F. Díaz, New strategies involving upconverting nanoparticles for determining moderate temperatures by luminescence thermometry, *J. Lumin.* 169 (2016) 711–716, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.016>.
- [51] H. Xia, L. Lei, J. Xia, J. Hua, D. Deng, S. Xua, Yb/Er/Tm tri-doped Na₃ZrF₇ upconversion nanocrystals for high performance temperature sensing, *L. Lumin* 209 (2019) 8–13, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.01.024>.
- [52] P. Cortelletti, A. Skripka, C. Facciotti, M. Pedroni, G. Caputo, N. Pinna, M. Quintanilla, A. Benayas, F. Vetroni, A. Speghini, Tuning the sensitivity of lanthanide-activated NIR nanothermometers in the biological windows, *Nanoscale* 10 (2018) 2568–2576, <https://doi.org/10.1039/C7NR06141B>.

Supporting Information for:

Improving temperature resolution of luminescent nanothermometers working in the near-infrared range using non-thermally coupled levels of Yb³⁺ & Tm³⁺

Natalia Stopikowska, Marcin Runowski,* Przemysław Woźny, Szymon Goderski, Stefan Lis*

*Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614
Poznań, Poland*

***Corresponding Author**

E-mail: runowski@amu.edu.pl (M. Runowski); blis@amu.edu.pl (S. Lis)

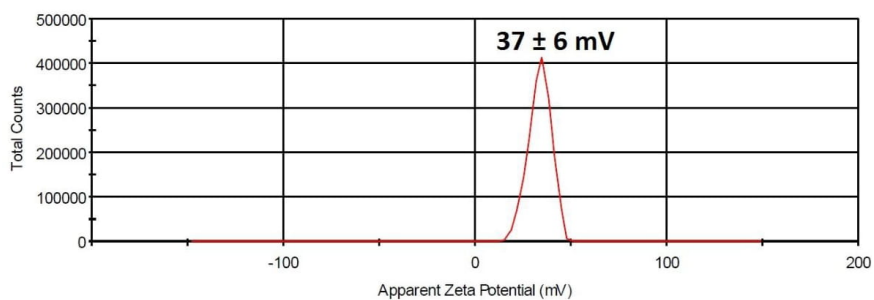


Fig. S1. Zeta potential distribution measurement for the obtained $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ (at pH 7).

The DLS-based size distribution showed that the average hydrodynamic particle size is about 154 ± 53 nm (Fig. S2).

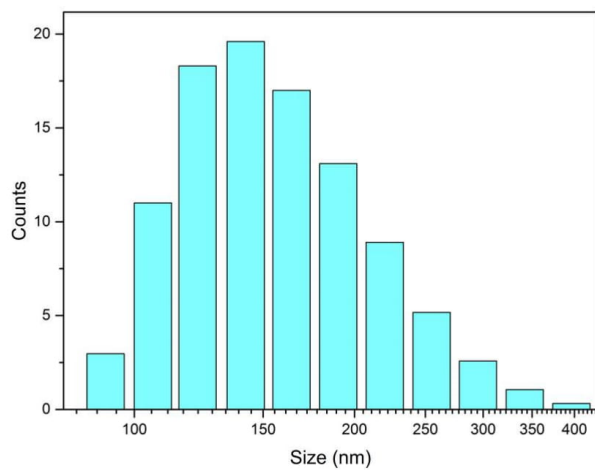


Fig. S2. DLS based size distribution histogram of the particles (average size: 154 ± 53 nm).

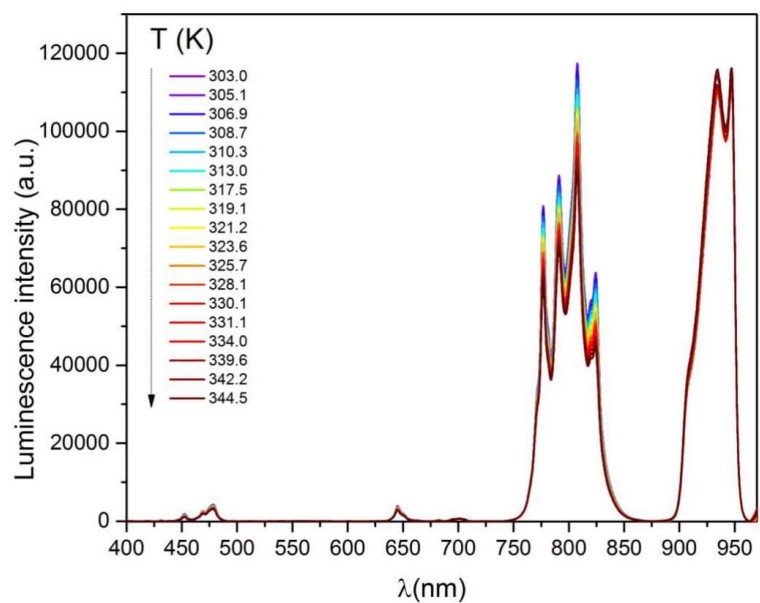


Fig. S3. Emission spectra of the synthesized $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ measured with increasing temperature, $\lambda_{\text{exc}} = 975$ nm.

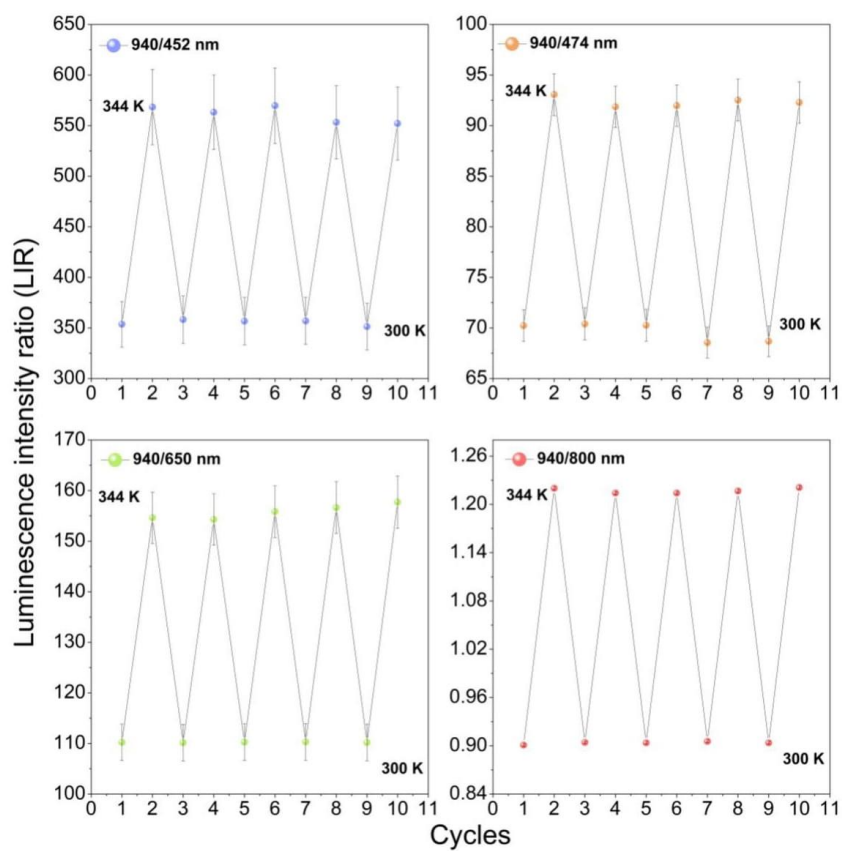


Fig. S4. Thermal cycling of the $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ luminescence intensity ratio, for: a) 940/452 nm, b) 940/474 nm, c) 940/650 nm and d) 940/800 nm band ratios.

Wpływ mocy lasera na właściwości nanotermometru luminescencyjnego YVO₄: Yb³⁺, Er³⁺

Kolejną pracą badawczą obejmującą zakres niniejszej pracy doktorskiej jest artykuł (P3) pt.: „Improving performance of luminescent nanothermometers based on non-thermally and thermally coupled levels of lanthanides by modulating laser power”, poruszający tematykę wpływu mocy lasera na wydajność nanotermometrów luminescencyjnych.

W celu otrzymania ortowandanu itru domieszkowanego jonami Yb³⁺ i Er³⁺ wykorzystano procedurę syntezy opisaną w pracy (P2) pt. „*Generation of Pure Green Up-Conversion Luminescence in Er³⁺ Doped and Yb³⁺-Er³⁺ Co-Doped YVO₄ Nanomaterials under 785 and 975 nm Excitation*”. Produkt syntezy został scharakteryzowany metodą proszkowej rentgenografii strukturalnej (XRD). Potwierdzono otrzymanie czystej formy krystalograficznej z grupy przestrzennej *I41/amd*. Otrzymany materiał wykazywał na dyfraktogramach znaczące poszerzenie refleksów świadczące o nanometrycznym rozmiarze cząstek (Rysunek 1a). Wykorzystując transmisyjną mikroskopię elektronową, oszacowano rozmiary otrzymanych nanomateriałów oraz wyliczono rozrzut wielkości ich cząstek (Rysunek 1 b-c). Otrzymany wanadan itru wykazywał zieloną, widoczną gołym okiem luminescencję.

W celu zbadania wpływu temperatury na właściwości spektroskopowe otrzymanego nanomateriału, zarejestrowano widma emisyjne w funkcji rosnącej temperatury. Pomiar przeprowadzono przy zastosowaniu różnych wartości mocy lasera (100, 200 i 300 mW), celem szczegółowego zbadania jego wpływu na właściwości termometryczne materiału. Badania wykazały, że zmiana mocy lasera ma istotny wpływ na bezwzględną intensywność pasm emisyjnych, a także, w przypadku pasm pochodzących od poziomów nietermalizowanych, na ich względne intensywności. Jest to szczególnie zauważalne w przypadku stosunku pasm Yb³⁺/Er³⁺. Wynika to z faktu, iż pasmo jonów Yb³⁺ odpowiada przejściu jednofotonowemu $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$. Zatem nawet przy stosunkowo niskiej mocy lasera (tj. 100 mW) intensywność tego pasma jest wysoka. Natomiast w przypadku przejść dwufotonowych, pochodzących od Er³⁺, zmiana mocy lasera ma ogromny wpływ na intensywność tych pasm. W przypadku emisji upkonwersyjnej wraz z malejącą mocą lasera stosunek sygnału do szumu zmniejsza się znacząco, a jakość danych wyraźnie się pogarsza. Dlatego też, zmiana mocy lasera wpływa na wyznaczone parametry termometryczne związane z pasmami nietermalizowanymi, nie wpływa natomiast na te pochodzące od poziomów sprzężonych termicznie. Dla otrzymanego nanosensora wyznaczono czułość bezwzględną, czułość względną oraz rozdzielczość

temperaturową. Zaobserwowano, że przy zastosowaniu do ratiometrycznego pomiaru temperatury pasm pochodzących od poziomów nietermalizowanych, użyta moc lasera ma istotny wpływ na wartości wcześniej wspomnianych parametrów termometrycznych. Dla analizowanych stosunków intensywności pasm, odpowiadających nietermalizowanym przejściom jonów $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, najważniejsze zaobserwowane zmiany, które spowodował wzrost mocy lasera stanowią: zmniejszenie wartości rozdzielczości temperaturowej oraz wzrost wartości czułości względnej. Maksymalne wartości czułości względnej, zaobserwowane przy użyciu mocy lasera 300 mW, wzrosły o ponad 20% względem tych zmierzonych z użyciem 100 mW, natomiast rozdzielczości temperaturowe były około 6-7 razy niższe (dla 300 mW) niż te, mierzone przy najmniejszej mocy lasera. Wyniki uzyskane w tej publikacji pozwoliły ustalić, że w przypadku termometrów luminescencyjnych wykazujących zjawiska nieliniowe (np. emisję upkonwersyjną) oraz wykorzystujących stosunek pasm luminescencyjnych pochodzących od przejść o różnej liczbie fotonów, zmiana mocy lasera wpływa znacząco na wydajność czujnika.

Wkład własny w powstanie pracy: wykonanie syntez, zbadanie właściwości fotofizycznych otrzymanych materiałów, wykonanie pomiarów spektroskopowych w warunkach atmosferycznych oraz w warunkach wzrastającej temperatury, analiza uzyskanych wyników, opracowanie danych, przygotowanie grafik i manuskryptu.

Cite this: *Nanoscale*, 2021, 13, 14139

Improving performance of luminescent nanothermometers based on non-thermally and thermally coupled levels of lanthanides by modulating laser power†

 Natalia Stopikowska,¹ Marcin Runowski,¹ * Małgorzata Skwirczyńska¹ and Stefan Lis¹

This work sheds light on the pump power impact on the performance of luminescent thermometers, which is often underestimated by researchers. An up-converting, inorganic nanoluminophore, $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (nanothermometer) was synthesized using the hydrothermal method and a subsequent calcination. This nanomaterial appears as a white powder composed of small nanoparticles (≈ 20 nm), exhibiting a very intense, green upconverted luminescence ($\lambda_{\text{ex}} = 975$ nm), visible to the naked eye. Its emission spectrum consists of four Er^{3+} bands (500–850 nm) and one Yb^{3+} band (>900 nm). The obtained compound exhibits temperature-dependent luminescence properties, hence it is used as an optical nanosensor of temperature. The determined band intensity ratios of the non-thermally coupled levels (non-TCLs) of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ and thermally coupled levels (TCLs) of Er^{3+} are correlated with temperature, and they are used for ratiometric sensing of temperature. The effects of the pump (NIR laser) power on the luminescence properties of the material, including band intensity ratios, absolute and relative sensitivities and temperature resolution are analysed. It was pointed out that the applied laser power has a huge impact on the values of the aforementioned thermometric parameters, and manipulating the laser power can significantly improve the performance of optical nanothermometers.

 Received 3rd March 2021,
Accepted 19th July 2021

 DOI: 10.1039/d1nr01395e
rsc.li/nanoscale

Introduction

The most commonly developed luminescent sensors of temperature are based on lanthanide (Ln) ions, such as Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} and Nd^{3+} embedded in various matrices (e.g. Gd_2O_3 , Al_2O_3 , YF_3 , YVO_4 and NaYF_4).^{1–9} These ions exhibit unique luminescence properties, *i.e.* long luminescence lifetimes, narrow emission bands, multi-range emission, as well as the possibility of various energy migration processes between co-dopant ions.^{10–14}

The systems based on up-conversion (two-photon) luminescence are particularly attractive from the point of view of biological research. They enable excitation of the material in the

NIR range of the 1st (650–950 nm) or 2nd (1000–1350 nm) biological window (e.g. by Yb^{3+} excitation),¹ and detection of emissions in the 1st biological window (e.g. emission of Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} or Nd^{3+}).^{1–4,9,11,12,15–19} Emission and excitation in the biological window ranges result in less absorption and scattering of light by tissues such as skin and blood.^{1,13,16,18,20–22} In contrast, using conventional luminescence, where excitation often takes place in the UV or visible spectral range, a significant part of the radiation may be absorbed/scattered by the surrounding medium, diminishing excitation effectiveness of the ions embedded into the structure of such nanothermometers.^{5,20} However, for temperature nanosensors used in other applications, e.g. in catalysis and optoelectronics, alike excitation and emission can take place over the entire spectral range.^{23–25}

Optical sensors based on Ln ions usually enable temperature control based on the analysis of changes in the intensity ratios of the bands associated with their thermally and non-thermally coupled levels (TCLs and non-TCLs). In the case of two thermalized levels, where the energy of these levels does not differ too much (up to ≈ 2000 cm^{-1}), due to additional thermal energy, the photon may move from the level with lower energy to the level with higher energy. This will result in a decrease in the intensity of the lower energy band and the

Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Department of Rare Earths, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland. E-mail: runowski@amu.edu.pl; Tel: +48618291778

† Electronic supplementary information (ESI) available: Transmission data for the optical filter used; normalized emission spectra measured at increasing temperature; non-normalized emission spectra measured at increasing temperature; integrated luminescence intensities as a function of temperature; log-log dependence of the luminescence intensity on the laser power; and thermal cycling experiments. See DOI: 10.1039/d1nr01395e



appearance (or increase in the intensity) of a higher energy band in the emission spectrum.^{13,20,22,26,27} The Boltzmann type sensors based on the thermalized levels are already well-known, as they have been extensively investigated in the last decade.^{12,14,28–30} However, there are some recent reports on deviations from the Boltzmann distribution in TCLs, which are concentration- or temperature-dependent.^{31,32} On the other hand, luminescent thermometers based on non-TCLs, which take advantages of temperature-dependent rates of quenching/energy transfer, are also becoming more and more popular.^{8,20,33–35} It is worth noting that temperature influences the spectroscopic properties of Ln ions such as: shortening of emission lifetimes, bandwidths (band broadening), changes in luminescence intensity ratios, and so forth.^{12,13,16,19,26,29,32,34} Such temperature-dependent properties can be further used for thermal sensing purposes.

The optimal nanothermometer should show a high relative sensitivity and good temperature resolution.^{8,12,20,36} It should be emphasized that the relative sensitivity of the luminescent thermometers operating with TCLs is intrinsically limited with the energy difference between these TCLs.^{21,34,35} These limitations can be overcome by operating with non-TCLs of the optically active ions. Sensors showing the best performance can be successfully used in biological, electronic, engineering and other industrial processes to control the temperature of the system, *e.g.* the rate of catalytic processes or the progress of the polymerization process.^{1,18,20,23–25,37}

Here we report the development of a ratiometric, optical nanothermometer, $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ working in a broad spectral range (VIS-NIR). The nanomaterial synthesized shows green up-conversion luminescence visible to the naked eye, and good temperature response (temperature-dependent luminescence). The selected luminescence intensity ratios of the bands associated with TCLs and non-TCLs of Er^{3+} and Yb^{3+} are used as thermometric parameters. The corresponding absolute and relative sensitivities, and temperature resolutions are investigated. A very important and novel aspect of this work is the demonstration of a strong influence of the applied pump (laser) power on the values of the mentioned thermometric parameters, as well as on the thermometer performance.

Experimental

Materials

RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ and Er^{3+}) (99.99%, Stanford Materials) were separately dissolved in HCl (35–38%, pure P.A. – basic, POCh. S.A.) to obtain the corresponding chlorides RECl_3 , and then evaporated to remove the excess acid. The following reagents were purchased from Sigma-Aldrich: ammonium metavanadate (ACS reagent, $\geq 99.0\%$) and PEG 6000. Sodium hydroxide (98.8% pure P.A.) was purchased from POCh. S.A. Deionized water was used for all experiments.

Synthesis of $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$

To synthesize 0.5 g of the $\text{YVO}_4:20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$ product, aqueous solutions of YCl_3 , YbCl_3 and ErCl_3 were mixed

together in a molar ratio 0.78 : 0.2 : 0.02, *i.e.* 3.478 mL of 0.5 M YCl_3 , 0.892 mL of 0.5 M YbCl_3 and 0.089 mL of 0.5 M ErCl_3 . Subsequently, 10 mL of water was admixed to the solution of Ln^{3+} ions. Next, 0.5 g of PEG 6000 (anti-agglomeration agent) was added and dissolved in the as-prepared solution. A second solution was prepared by dissolving 0.2607 g of NH_4VO_3 in 20 mL of water. Aqueous sodium hydroxide solution was added to the solution of ammonium metavanadate in a molar ratio of 1 : 1 (0.0892 g of NaOH in 15 mL of water). These solutions were heated up to 343 K to obtain transparent mixtures. The solution containing vanadate ions was added dropwise to the continuously stirred solution of Ln^{3+} . Then water (up to 40 mL volume) was added to the obtained solution, and using 1.5 M solution of NaOH, the pH of the system was adjusted to ≈ 10 . The entire mixture was then transferred into a Teflon-lined vessel, and hydrothermally treated in an autoclave (18 h, 453 K). After that, the obtained white precipitate was dispersed in ethanol and water, and several times centrifuged in order to purify the final product. The obtained product $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ was dried in an oven at 358 K for 15 h, and subsequently the sample was ground in an agate mortar. Afterwards, to improve the crystallinity and luminescence of the material, the sample was calcined in an oven for 4 h at 673 K. After calcination, the product was ground in an agate mortar once again.

Characterization

Powder X-ray diffraction pattern (XRD) was measured using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer in Bragg–Brentano geometry, with $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15406$ nm). Transmission electron microscopy (TEM) image was taken using a Hitachi HT7700 transmission electron microscope (100 kV accelerating voltage). Emission spectra were measured using an Andor Shamrock 500i spectrograph coupled with a silicon iDus CCD camera as a detector. The sample was excited using a fiber-coupled, solid-state diode pumped (SSDP) laser FC-975-2 W (CNI). The laser power used was adjusted to 100, 200 and 300 mW (≈ 1 mm spot size), which correspond to the power densities of about 12.7, 25.4 and 38.2 W cm^{-2} . Before the luminescence measurements, the laser power was set low enough to avoid an uncontrolled increase in the sample temperature by local heating of the material with the laser beam (when the intensity ratio of the Er^{3+} TCL bands remained constant, the laser-induced heating effect did not occur).

Results and discussion

Structure and morphology

The recorded XRD pattern of the obtained $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ nanomaterial (Fig. 1a) agrees with the reference pattern from the ICDD database (International Centre for Diffraction Data, card no. 01-082-1968) of tetragonal YVO_4 , crystallizing in the *I41/amd* space group. The significant broadening of the observed reflexes is associated with the nanocrystallinity of the obtained particles. The TEM image (Fig. 1b) shows that the obtained nanomaterial is composed of irregular agglomerated



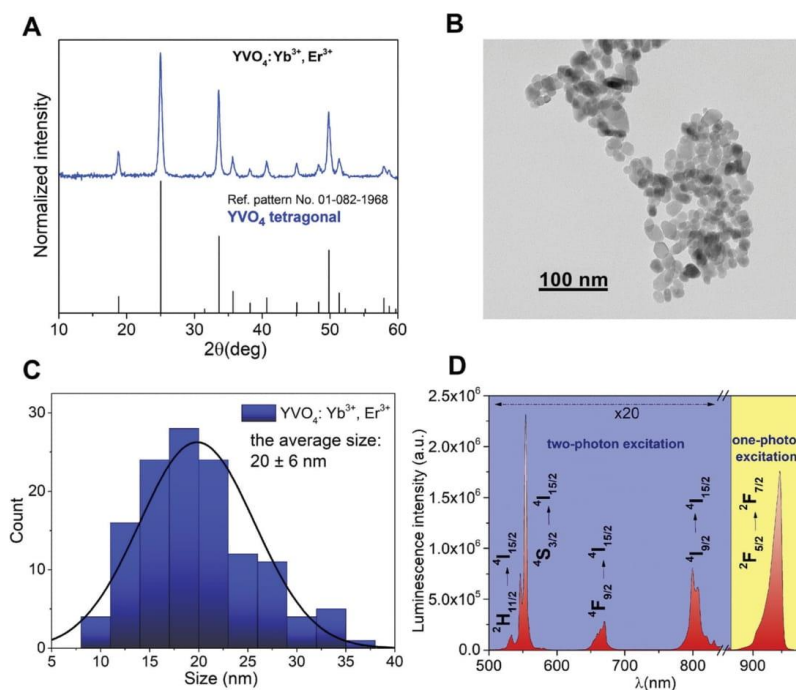


Fig. 1 (a) Powder XRD pattern of $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$; (b) TEM image of the obtained nanomaterial and (c) the corresponding size distribution histogram; and (d) emission spectrum of the obtained product recorded at $\lambda_{\text{ex}} = 975$ nm and pump power 300 mW.

nanoparticles (NPs), and their average size (long diameter) is about 20 ± 6 nm (Fig. 1c).

Luminescence properties

The emission spectrum was recorded in the range of 500–960 nm (Fig. 1d; $\lambda_{\text{ex}} = 975$ nm). The nanomaterial prepared shows a very intense green up-conversion (anti-Stokes) luminescence, visible to the naked eye. The emission spectrum consists of 4 narrow, sharp bands from Er^{3+} : ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (532 nm), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (550 nm), ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (664 nm) and ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (805 nm) associated with their $4f-4f$ radiative transitions, and one band derived from Yb^{3+} : ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ (940 nm), which is partially cut off by the filter used during the measurements (short pass 950 nm). Please note that the filter used has a negligible effect on the rate of change of the relative intensity ratios of the $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ bands as a function of temperature.²¹ The optical characteristics of the 950 nm short pass filter is included in the ESI (Fig. S1†). The Er^{3+} bands located around 664 and 805 nm, as well as the Yb^{3+} band located around 940 nm are in the 1st biological window spectral range. This is very important for the application of a luminescent nanothermometer in biological research. Fig. 2 shows

the energy level diagram for the obtained nanomaterial ($\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$), taking into account the main energy transfer processes, up-conversion luminescence and thermalization of states.

In order to investigate the influence of temperature on the spectroscopic properties of the obtained nanomaterial, its emission spectra were collected as a function of increasing temperature, in the range of 293–453 K (Fig. 3; $\lambda_{\text{ex}} = 975$ nm). The measurements were carried out using different values of the laser power (100, 200 and 300 mW), in order to investigate the effect of the pump power on the thermometric properties of the material, *i.e.* performance of the luminescent thermometer. As the temperature increases, a significant decrease in the intensity of the band located around 550 nm (Er^{3+} : ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) is observed, as a result of thermal quenching and thermalization processes. Intensity of the Er^{3+} bands located around 532, 664 and 805 nm negligibly change or slightly increase with increasing temperature. These effects can be clearly seen in the non-normalized spectra (Fig. S2†) and in the plots presenting the integrated up-conversion luminescence intensities as a function of temperature (Fig. S3†). The Er^{3+} bands located around 532 and 550 nm (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ and



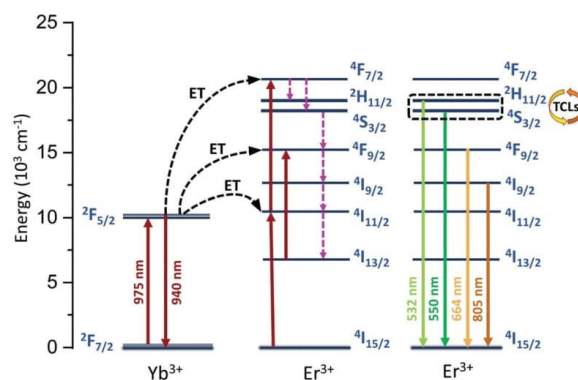


Fig. 2 Energy level diagram showing schematically the possible radiative and non-radiative processes in the $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ system.

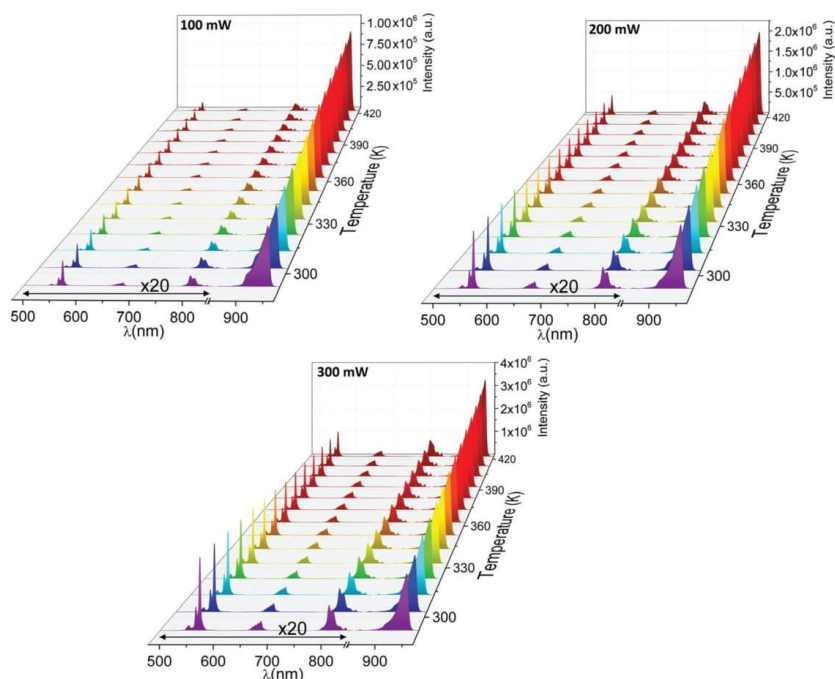


Fig. 3 Emission spectra of the synthesized $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ NPs measured at increasing temperature values and with different laser power (100, 200 and 300 mW); $\lambda_{\text{ex}} = 975$ nm.

$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) are thermally coupled, and the energy difference between these levels is approximately 603 cm^{-1} (derived from the Boltzmann distribution). This is why, the significant, rela-

tive increase of the 532 nm band intensity, with respect to the 550 nm band, is due to the thermalization processes between the TCLs of Er^{3+} ($^2\text{H}_{11/2}$ and $^4\text{S}_{3/2}$), which can be clearly



observed in the normalized spectra (Fig. S4†). These thermalization processes conform the Boltzmann-type distribution:

$$\text{LIR} \equiv \frac{I_2}{I_1} = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1)$$

where LIR is the luminescence intensity ratio of the higher energy (I_2 ; 532 nm) and lower energy (I_1 ; 550 nm) bands; ΔE is the energy separation between the barycenters I_2 and I_1 ; k_B is the Boltzmann constant; T is the absolute temperature; and B is a constant, which depends on the rates of total spontaneous emission, state degeneracies, the branching ratio of the transitions with respect to the ground state, and transition angular frequencies.³⁰ At the same time, the intensity of the Yb^{3+} band around 940 nm ($\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) increases with temperature elevation. This is because the band originates from the phonon-assisted transition of Yb^{3+} , which may be enhanced with temperature.^{8,21,24}

It should be emphasized that the changes in the pump (laser) power have a significant impact on the absolute intensity of the emission bands, as well as their relative intensities (in the case of the non-TCL ones), especially for the luminescence intensity ratios of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. The band around 940 nm corresponds to the one-photon transition ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (see Fig. S5,† showing the determined number of photons participating in the observed transitions), *i.e.* conventional downshifting emission. So, even at a relatively low laser power (*i.e.* 100 mW), this transition is intense and clearly visible. On the other hand, in the case of the two-photon transitions coming from Er^{3+} (non-linear, up-conversion luminescence; Fig. S5†), the change of the laser power has a huge impact on the intensity of these bands. Together with decreasing laser power, the signal-to-noise ratio decreases significantly for the up-conversion emission, and the data quality deteriorates markedly. This is why, the change of the pump power influences the determined thermometric parameters associated with non-TCLs, *i.e.* LIRs of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, but it does not affect Er^{3+} TCLs, *i.e.* LIR 532/550 nm. The LIR values for Er^{3+} TCLs, *i.e.* 532/550 nm, were correlated with temperature applying eqn (1) (Fig. 4), whereas the LIRs corresponding to the non-TCLs, *i.e.* 940/550 and 940/805 nm, were successfully correlated with temperature applying second-order polynomial fits (Fig. 5 and 6). In each case, the LIR parameter increases monotonously with increasing temperature. The use of simple polynomial fits (empirical functions) was motivated by the absence of an appropriate physical model, rationalizing the monitored changes of the LIR parameters (non-TCLs) with temperature. Details for all fits, *i.e.* values of the fitting parameters, are given in Table 1.

In order to investigate the performance of any nanothermometer, it is necessary to determine parameters such as: absolute sensitivity, relative sensitivity and temperature resolution. The absolute sensitivity (S_A) was calculated based on eqn (2). This parameter is usually expressed in K^{-1} .

$$S_A = \frac{d\text{LIR}}{dT} \quad (2)$$

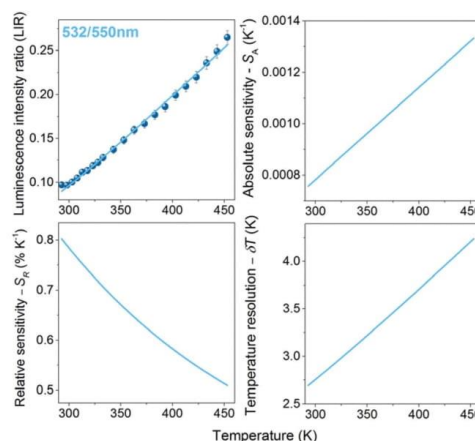


Fig. 4 Luminescence intensity ratios, the corresponding absolute sensitivity (S_A), relative sensitivity (S_R) and temperature resolution (δT) determined for Er^{3+} TCLs (532/550 nm), for the synthesized $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs, measured with laser power 300 mW; $\lambda_{\text{ex}} = 975$ nm.

Another very important parameter is the relative temperature sensitivity (S_R ; eqn (3)).

$$S_R = 100\% \times \frac{d\text{LIR}}{dT} \frac{1}{\text{LIR}} \quad (3)$$

This parameter, *i.e.* S_R , shows how the analyzed thermometric parameter (LIR) changes per 1 K (expressed in $\% \text{K}^{-1}$), and it can be used to compare the performance of different optical thermometers.

Based on eqn (4), the temperature resolutions (δT) were also determined.

$$\delta T = \frac{1}{S_R} \frac{\delta \text{LIR}}{\text{LIR}} \quad (4)$$

We have added a more detailed explanation of the temperature resolution parameter δT , and have provided derivation of the corresponding equation in the ESI† file. It is worth mentioning that δLIR is the uncertainty of the LIR parameter determination, which is calculated from eqn (5).

$$\delta \text{LIR} = \text{LIR} \times \sqrt{\left(\frac{\delta I_1}{I_1}\right)^2 + \left(\frac{\delta I_2}{I_2}\right)^2} \quad (5)$$

where $\delta I_{1,2}$ are the intensities of the noise (baseline fluctuations) and $I_{1,2}$ are the signal (band) intensities. The determined S_A , S_R and δT as function of temperature, together with the corresponding LIR values are compared in Fig. 4–6 (Er^{3+} TCL 532/550 nm – Fig. 4; $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ non-TCLs 940/550 nm and 940/805 nm – Fig. 5 and 6, respectively). Please note that the LIR, S_A and S_R parameters for the TCLs of Er^{3+} are independent (constant) of the pump power used, so Fig. 4 shows the results only for the highest applied laser power, *i.e.* 300 mW



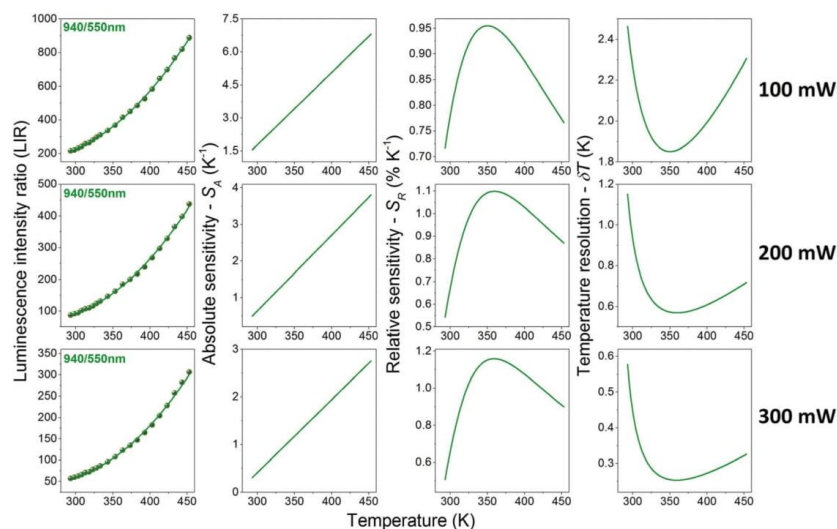


Fig. 5 Luminescence intensity ratios, the corresponding absolute sensitivities (S_A), relative sensitivities (S_R) and temperature resolutions (δT) determined for $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (940/550 nm) non-TCLs of the synthesized $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs, measured with different laser power values (100, 200 and 300 mW); $\lambda_{\text{ex}} = 975$ nm.

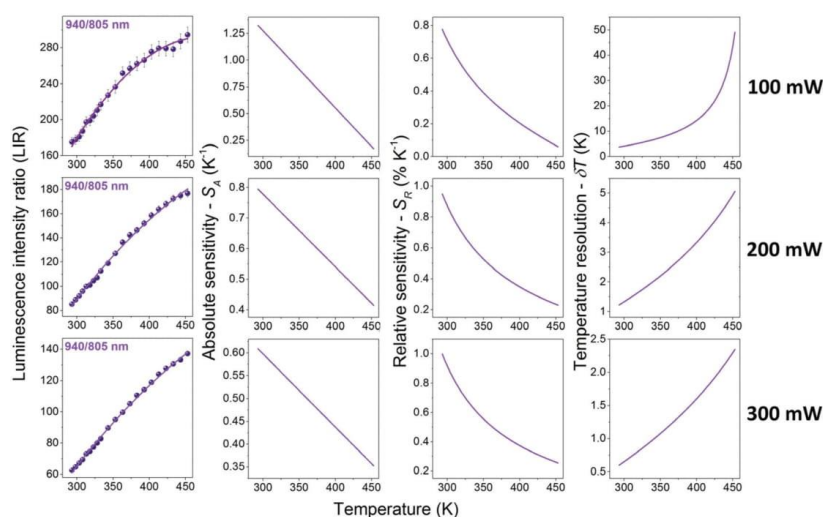


Fig. 6 Luminescence intensity ratios, the corresponding absolute sensitivity (S_A), relative sensitivities (S_R) and temperature resolution (δT) determined for $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (940/805 nm) non-TCLs of the synthesized $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs, measured with different laser power values (100, 200 and 300 mW); $\lambda_{\text{ex}} = 975$ nm.

(the maximum power at which we did not observe laser-induced heating of the sample). On the other hand, Fig. 5 and 6 show the data for the non-TCLs of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, for three

different values of the laser power, *i.e.* 100, 200 and 300 mW, because in this case all measured parameters depend on the pump power used.



Table 1 Comparison of the determined $S_{R \text{ max}}$ and δT for different laser power values and the corresponding LIR

LIR (nm)	Transitions	R^2	Equation	Laser power (mW)	$S_{R \text{ max}}$ (% K ⁻¹)	δT (K)
532/550	Er ³⁺ : ² H _{11/2} → ⁴ I _{15/2} /Er ³⁺ : ⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	0.998	1.74 exp(-603.2/k _B T)	300	0.80	2.69
940/550	Yb ³⁺ : ² F _{5/2} → ² F _{7/2} /Er ³⁺ : ⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	0.999	6.86 × 10 ⁻³ T ² - 3.60T + 522.8	100	0.95	1.85
		0.998		200	1.10	0.57
		0.999		300	1.16	0.25
		0.991		100	0.78	3.75
940/805	Yb ³⁺ (² F _{5/2} → ² F _{7/2})/Er ³⁺ : ⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	0.996	-6.77 × 10 ⁻⁴ T ² + 0.99 T - 170.13	200	0.95	1.22
		0.997		300	1.00	0.60

As mentioned above and clearly seen in Fig. 5 and 6, the applied laser power has a significant influence on the values of the band intensity ratios, temperature sensitivities and resolutions, when using the LIRs of the non-TCLs as thermometric parameters. For the analyzed band intensity ratios, *i.e.* 940/550 and 940/805 nm, corresponding to the non-TCLs of Yb³⁺/Er³⁺, the increase in the laser power results in decreasing LIR, S_A and δT , and increasing S_R values. The most important of these are the increase of the relative sensitivity (higher S_R) and the improvement of temperature resolution (lower δT). Together with increasing laser power from 100 to 300 mW, the maximal relative sensitivity ($S_{R \text{ max}}$) values increase from 0.78 to 1.00 for the LIR 940/805 nm and from 0.95 to 1.16 for the LIR 940/550 nm. In contrast, the temperature resolutions (which depend on signal intensity and S_R value) are about 6–7 times better than those at 100 mW, *e.g.* δT decrease from 3.75 to 0.60 for the LIR 940/805 nm and from 1.85 to 0.25 for the LIR 940/550 nm. It is worth noting that the resulting temperature sensitivities and resolutions corresponding to Er³⁺ TCLs (532/550 nm), determined at the highest applied laser power (300 mW), are worse than the ones for Yb³⁺/Er³⁺ non-TCLs (see Table 1).

Conclusions

In this paper, we demonstrate how the applied laser power may influence the thermometric parameters and sensing performance, which are crucial for luminescence thermometry applications. The developed nanothermometer is based on the YVO₄:Yb³⁺,Er³⁺ NPs (~20 nm), synthesized using the hydrothermal method and subsequent calcination. The nano-material shows green up-conversion (anti-Stokes) luminescence of Er³⁺, clearly visible to the naked eye, under NIR laser excitation, at 975 nm. The temperature experiments were carried out in the range of 293–453 K, using different values of the laser power, namely 100, 200 and 300 mW. As the temperature increases, the intensity of the band derived from Er³⁺ ions located around 550 nm (⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}) decreases significantly, whereas the intensity of the Yb³⁺ band >900 nm (²F_{5/2} → ²F_{7/2}) increases with temperature elevation. Hence, as thermometric parameters we used and compared the LIR of Er³⁺ (532/550 nm) and the LIRs of the mentioned Yb³⁺/Er³⁺ (940/550 and 940/805 nm) bands, corresponding to their TCLs and non-TCLs. It was observed that using non-TCLs for ratiometric

temperature sensing, the selected pump (laser) power has a significant impact on the values of the corresponding thermometric parameters, as well as on the determined sensitivities and resolutions (S_R increases and δT decreases with increasing laser power). In other words, in the case of luminescent thermometers exhibiting non-linear phenomena (*e.g.* up-conversion emission), and using the LIR of the bands originating from the transitions with a different number of photons participating in the relevant radiative processes, change of the laser power may significantly affect the determined thermometric parameter values, and performance of the sensor.

Conflicts of interest

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgements

This work was supported by the Polish National Science Centre (grant no. 2018/31/N/ST4/00684).

References

- M. Kamimura, T. Matsumoto, S. Suyari, M. Umezawa and K. Soga, *J. Mater. Chem. B*, 2017, **5**, 1917–1925.
- S. K. Singh, K. Kumar and S. B. Rai, *Sens. Actuators, A*, 2009, **149**, 16–20.
- B. Dong, D. P. Liu, X. J. Wang, T. Yang, S. M. Miao and C. R. Li, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 3–6.
- R. G. Geitenbeek, P. T. Prins, W. Albrecht, A. Van Blaaderen, B. M. Weckhuysen and A. Meijerink, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 3503–3510.
- H. Suo, F. Hu, X. Zhao, Z. Zhang, T. Li, C. Duan, M. Yin and C. Guo, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 1501–1507.
- A. A. Kalinichev, M. A. Kurochkin, E. V. Golyeva, A. V. Kurochkin, E. Lähderanta, M. D. Mikhailov and I. E. Kolesnikov, *J. Lumin.*, 2018, **195**, 61–66.
- S. Jiang, P. Zeng, L. Liao, S. Tian, H. Guo, Y. Chen, C. Duan and M. Yin, *J. Alloys Compd.*, 2014, **617**, 538–541.
- N. Stopikowska, M. Runowski, P. Woźny, S. Goderski and S. Lis, *J. Lumin.*, 2020, **228**, 117643.



- 9 L. Marciniak, A. Bednarkiewicz, M. Stefanski, R. Tomala, D. Hreniak and W. Strek, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 24315–24321.
- 10 M. Runowski, N. Stopikowska and S. Lis, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 2129–2137.
- 11 A. Nadort, J. Zhao and E. M. Goldys, *Nanoscale*, 2016, **8**, 13099–13130.
- 12 M. Runowski, in *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry*, Elsevier, 2020, pp. 227–273.
- 13 D. Jaque and F. Vetrone, *Nanoscale*, 2012, **4**, 4301–4326.
- 14 T. Xia, Y. Cui, Y. Yang and G. Qian, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 5044–5047.
- 15 A. Benayas, *Near Infrared-Emitting Nanoparticles for Biomedical Applications*, 2020.
- 16 M. A. Hernández-Rodríguez, A. D. Lozano-Gorrín, I. R. Martín, U. R. Rodríguez-Mendoza and V. Lavín, *Sens. Actuators, B*, 2018, **255**, 970–976.
- 17 Y. Tian, Y. Tian, P. Huang, L. Wang, Q. Shi and C. Cui, *Chem. Eng. J.*, 2016, **297**, 26–34.
- 18 L. Marciniak, A. Bednarkiewicz, J. Drabik, K. Trejgis and W. Strek, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 7343–7351.
- 19 W. Xu, Q. Song, L. Zheng, Z. Zhang and W. Cao, *Opt. Lett.*, 2014, **39**, 4635.
- 20 M. Runowski, N. Stopikowska, D. Szeremeta, S. Goderski, M. Skwierczyńska and S. Lis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 13389–13396.
- 21 M. Runowski, S. Goderski, D. Przybylska, T. Grzyb, S. Lis and I. R. Martín, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, **3**, 6406–6415.
- 22 L. Labrador-Páez, M. Pedroni, A. Speghini, J. García-Solé, P. Haro-González and D. Jaque, *Nanoscale*, 2018, **10**, 22319–22328.
- 23 I. K. van Ravenhorst, R. G. Geitenbeek, M. J. van der Eerden, J. Tijn van Omme, H. H. Pérez Garza, F. Meirer, A. Meijerink and B. M. Weckhuysen, *ChemCatChem*, 2019, **11**, 5505–5512.
- 24 T. Bai and N. Gu, *Small*, 2016, **12**, 4590–4610.
- 25 H. Pinkerton, M. James and A. Jones, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 2002, **113**, 159–176.
- 26 C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Millán, V. S. Amaral, F. Palacio and L. D. Carlos, *Nanoscale*, 2012, **4**, 4799–4829.
- 27 M. Runowski, A. Shyichuk, A. Tymiński, T. Grzyb, V. Lavín and S. Lis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 17269–17279.
- 28 S. F. León-Luis, U. R. Rodríguez-Mendoza, E. Lalla and V. Lavín, *Sens. Actuators, B*, 2011, **158**, 208–213.
- 29 M. D. Dramićanin, *J. Appl. Phys.*, 2020, **128**, 040902.
- 30 C. D. S. Brites, A. Millán and L. D. Carlos, *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, 2016, **49**, 339–427.
- 31 K. Mukhuti, V. N. K. B. Adusumalli, K. Raj, R. B. Bansal and V. Mahalingam, *J. Lumin.*, 2020, **227**, 117542.
- 32 R. G. Geitenbeek, H. W. De Wijn and A. Meijerink, *Phys. Rev. Appl.*, 2018, **10**, 064006.
- 33 L. Li, F. Qin, L. Li, H. Gao and Z. Zhang, *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 7378–7385.
- 34 C. D. S. Brites, K. Fiaczyk, J. F. C. B. Ramalho, M. Sójka, L. D. Carlos and E. Zych, *Adv. Opt. Mater.*, 2018, **6**, 1–5.
- 35 E. C. Ximendes, U. Rocha, T. O. Sales, N. Fernández, F. Sanz-Rodríguez, I. R. Martín, C. Jacinto and D. Jaque, *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27**, 1–10.
- 36 M. Runowski, P. Woźny, N. Stopikowska, I. R. Martín, V. Lavín and S. Lis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 43933–43941.
- 37 C. Wang, Y. Jin, L. Yuan, H. Wu, G. Ju, Z. Li, D. Liu, Y. Lv, L. Chen and Y. Hu, *Chem. Eng. J.*, 2019, **374**, 992–1004.



Supporting Information for:

Improving performance of luminescent nanothermometers based on non-thermally and thermally coupled levels of lanthanides by modulating laser power

Natalia Stopikowska, Marcin Runowski*, Małgorzata Skwirczyńska, Stefan Lis

*Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614
Poznań, Poland*

***Corresponding Author**

E-mail: runowski@amu.edu.pl

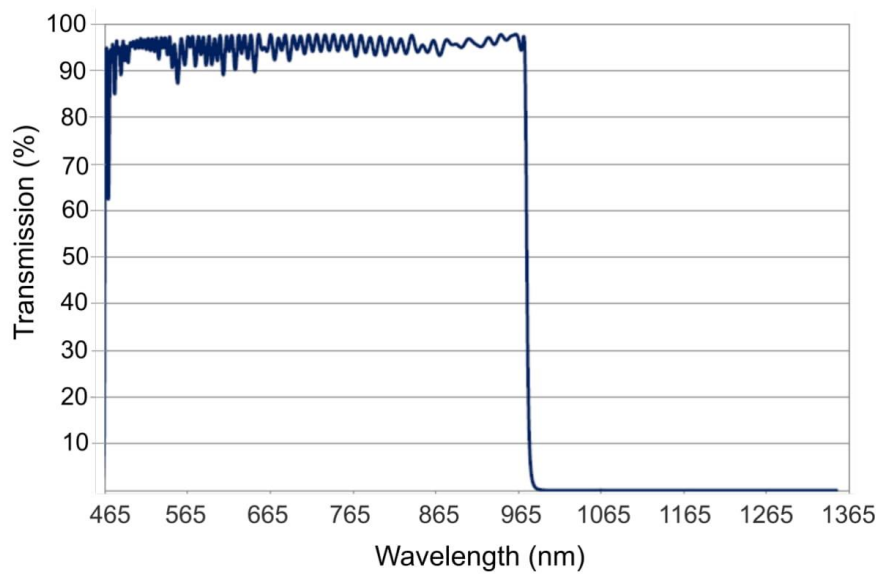


Figure S1. Transmission data for the optical filter used, i.e. short-pass 950 nm.

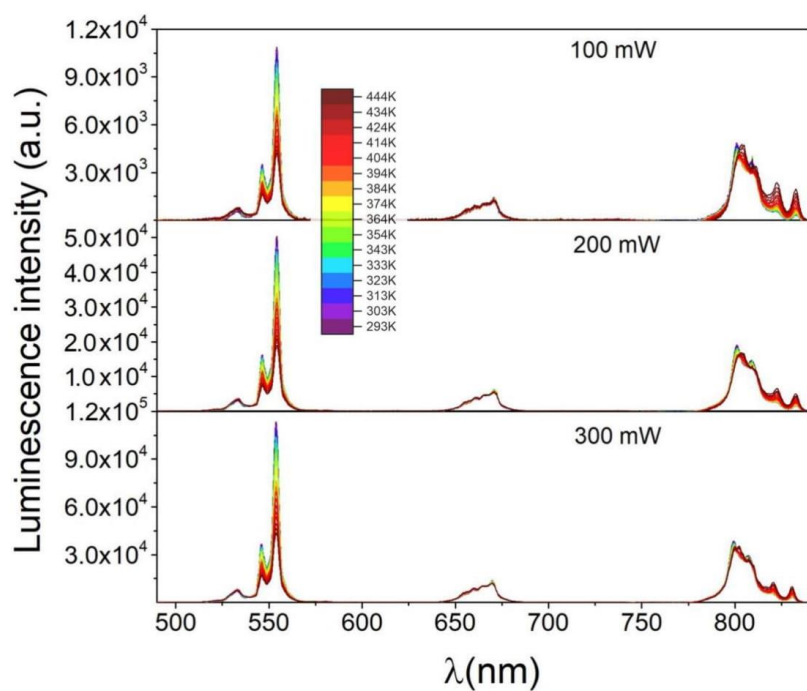


Figure S2. Non-normalized up-conversion emission spectra for the sample YVO₄: Yb³⁺, Er³⁺, measured at increasing temperature values, and with different laser power (100, 200 and 300 mW); $\lambda_{\text{ex}} = 975$ nm.

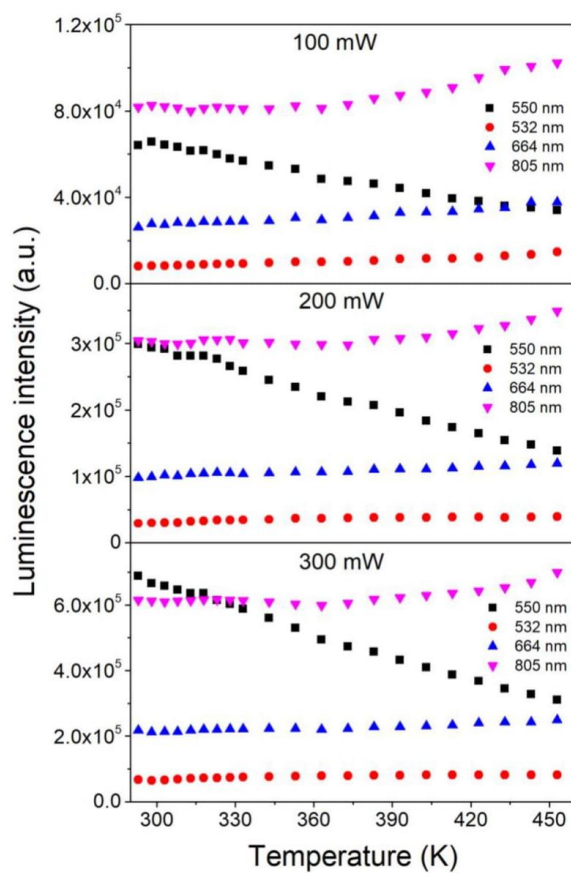


Figure S3. Integrated up-conversion luminescence intensities as a function of temperature.

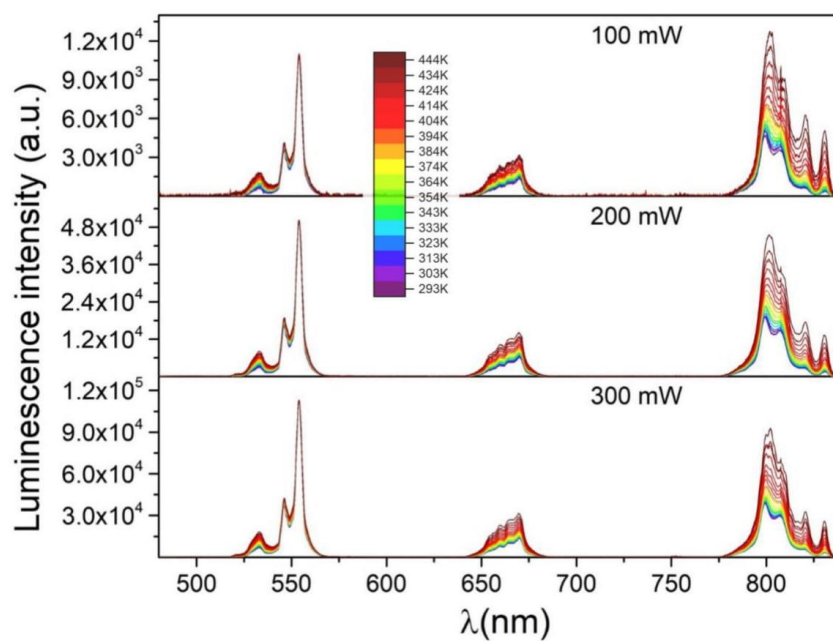


Figure S4. Normalized up-conversion emission spectra for the sample $\text{YVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, measured at increasing temperature values, and with different laser power (100, 200 and 300 mW); $\lambda_{\text{ex}} = 975 \text{ nm}$; all spectra are normalized to the band centered around 550 nm.

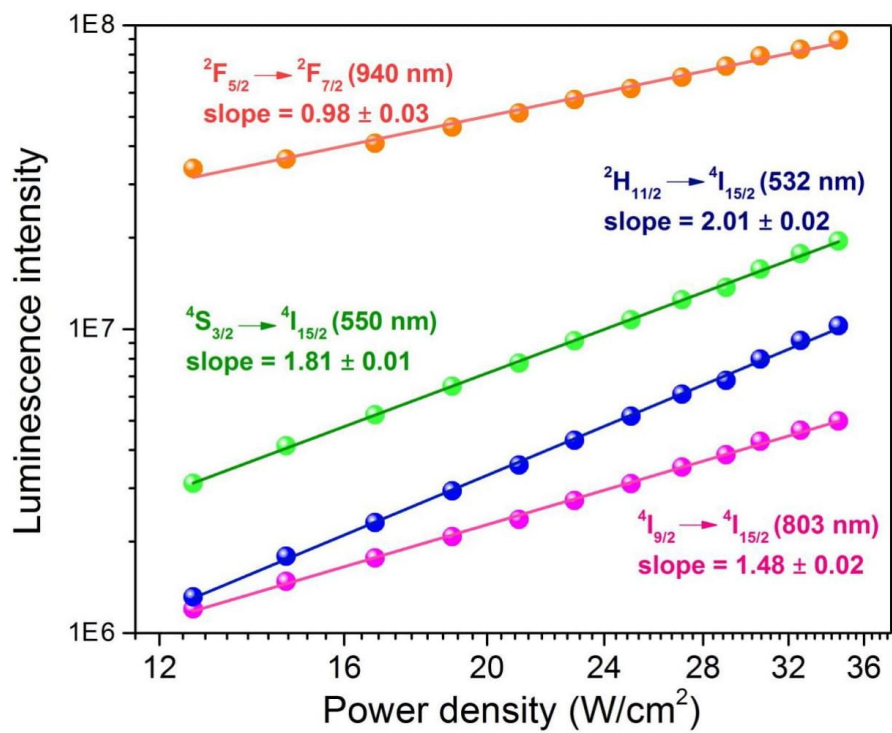


Figure S5. The log-log dependence of the luminescence intensity on the pump power for the sample YVO₄: Yb³⁺, Er³⁺; $\lambda_{\text{ex}} = 975$ nm.

According to Brites et al. (C. D. S. Brites, A. Millán and L. D. Carlos. *Lanthanides in Luminescent Thermometry, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 2016, vol. 49, pp. 339–427*) temperature resolution δT (also known as temperature uncertainty) is the smallest change of temperature that gives a detectable change of the measured signal (spectroscopic parameter). Due to the fact that temperature resolution parameter, δT is exclusively associated with changes in LIR values, temperature uncertainty can be expressed by the Taylor's series expansion of the temperature variation with LIR, namely:

$$\delta T = \frac{\partial T}{\partial LIR} \delta LIR + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 T}{\partial LIR^2} (\delta LIR)^2 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{\partial^n T}{\partial LIR^n} (\delta LIR)^n \quad (1)$$

where δLIR is the uncertainty in the determination of luminescence intensity ratio (LIR). Assuming the expansion in T is dominated by the first part of the Eq. 1 (Baker, S.N., McCleskey, T.M., Baker, G.A., 2005. *An ionic liquid-based optical thermometer. Ionic liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges and Opportunities, vol. 902. American Chemical Society, Washington, DC 171 – 181, Chapter 14*), it can be expressed in terms of relative sensitivity (S_r):

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\delta LIR}{LIR} \quad (2)$$

Please note, that δT depends on two factors, namely: I) the performance of the thermometer, expressed as the relative sensitivity; and II) the experimental setup (that obviously limits $\delta LIR/LIR$).

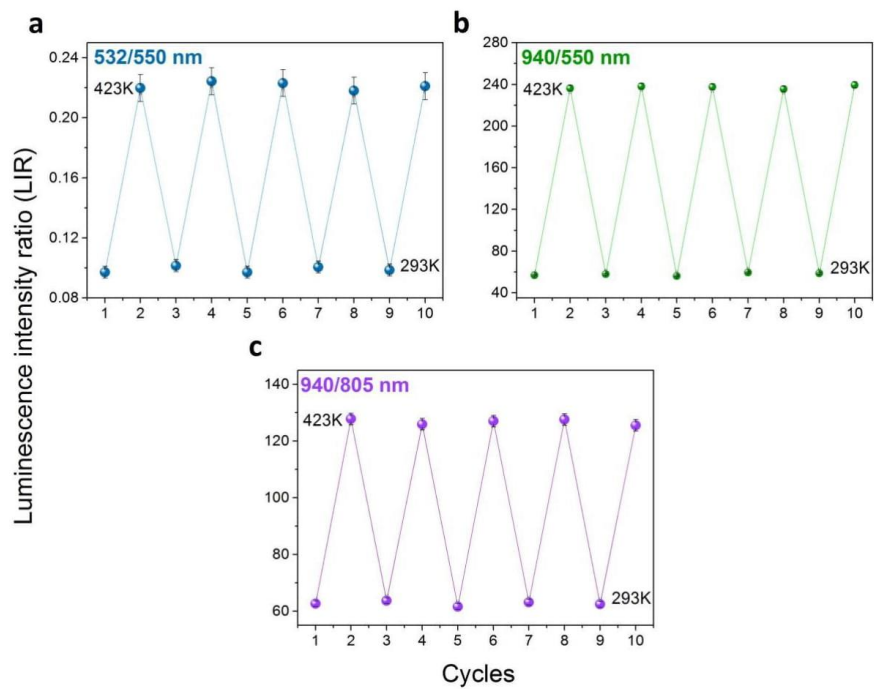


Figure S6. Thermal cycling of the $\text{YVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ sample between the low (293 K) and high (423 K) temperatures, for the determined thermometric parameters, i.e. a) 532/550 nm, b) 935/550 nm and c) 935/805 nm band intensity ratios; $\lambda_{\text{ex}} = 975 \text{ nm}$ (300 mW).

Optyczny, upkonwersyjny sensor temperatury oparty o włókna celulozowe modyfikowane nanocząstkami $\text{YF}_3\text{:Yb}^{3+}$, Er^{3+}

Czujniki temperatury występujące w formie urządzeń osobistych (do noszenia na ciele, *eng. wearable devices*) mogą znaleźć zastosowanie w monitorowaniu ludzkiego zdrowia. Dają one możliwość wyginania lub zwijania w pożądane kształty, co znacznie zmniejsza rozmiary urządzeń i czyni ich masową produkcję bardziej ekonomiczną. Z tego też względu, kolejną pracą badawczą włączoną w zakres niniejszej dysertacji doktorskiej jest artykuł (P4) pt.: „Ratiometric Upconversion Temperature Sensor Based on Cellulose Fibers Modified with Yttrium Fluoride Nanoparticle”. Publikacja ta jest studium nad otrzymaniem czujnika temperatury opartego o włókna celulozowe.

W pracy podjęto badania nad czujnikiem opartym o celulozę, ponieważ ten naturalny biopolimer wykazuje szereg zalet jak: dostępność, biodegradowalność oraz łatwość jej przetwarzania i modyfikacji. Sensor został wytworzony poprzez wprowadzenie nanocząstek fluorkowych $\text{YF}_3\text{:Yb}^{3+}$, Er^{3+} do włókien celulozowych w trakcie ich formowania w tzw. procesie Lyocell, z wykorzystaniem N-tlenku N-metylomorfoliny jako bezpośredniego rozpuszczalnika celulozy. Nanocząstki $\text{YF}_3\text{:Yb}^{3+}$, Er^{3+} zostały otrzymane zgodnie z procedurą opisaną w pracy pt. „Improving temperature resolution of luminescent nanothermometers in the NIR range, using non-thermally coupled levels of Yb^{3+} & Tm^{3+} ”, przy uwzględnieniu opisanej w części eksperymentalnej, zamianie jonów Tm^{3+} na jony Er^{3+} . Produkt został scharakteryzowany metodą proszkowej rentgenografii strukturalnej (XRD), wykazując czystą strukturę ortorombiczną (Rysunek 1b). Analiza ta potwierdziła także obecność YF_3 w matrycy włókien celulozowych. Nanometryczny rozmiar cząstek modyfikatora, zapewnił ich jednorodne rozmieszczenie w obrębie matrycy celulozowej, co potwierdziły pomiary z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (Rysunek 2).

Zsyntetyzowany materiał, przy wzbudzeniu laserowym $\lambda_{ex} = 975$ nm, wykazywał intensywną, widoczną gołym okiem, zieloną luminescencję upkonwersyjną. W celu zbadania właściwości termometrycznych otrzymanych włókien, zarejestrowano ich widma emisyjne w funkcji temperatury, w zakresie $\approx 300\text{-}360$ K ($\lambda_{ex} = 975$ nm). Uwagę skoncentrowano na zmianach intensywności pasm pochodzących od sprzężonych termicznie poziomów jonów Er^{3+} , zlokalizowanych na widmie emisyjnym przy 525 nm oraz 550 nm. Na podstawie oszacowanego stosunku pasm luminescencyjnych (LIR) wyznaczono wartości czułości względnej (S_r) włókien modyfikowanych nanocząstkami YF_3 , otrzymując wartość $1,23\% \text{ K}^{-1}$

w temperaturze 298 K. Stanowi ona najlepszą, z dotychczas znanych literaturowo, wartość tego parametru otrzymanego dla stosunku pasm jonów Er^{3+} : 525/550 nm. Obliczona rozdzielczość temperaturowa wynosi 0,09 K w temperaturze 298 K i wzrasta do 0,24 K w temperaturze 362 K. W pracy udowodniono możliwość zastosowania modyfikowanych włókien jako czujnika temperatury. Z wytworzonych włókien celulozowych została utkana dzianina, następnie umieszczona na przedramieniu człowieka i poddana działaniu lasera ($\lambda_{ex} = 975$ nm) w celu zarejestrowania widma emisji. Na podstawie uzyskanej wartości LIR oszacowano temperaturę skóry przedramienia na wartość 35,3°C, co było w bardzo dobrej zgodności z wartością temperatury zmierzoną tradycyjnym termometrem.

Przeprowadzone w pracy badania potwierdziły skuteczność otrzymania elastycznego czujnika temperatury opartego o modyfikowane włókna celulozowe. Ponadto, zasada działania opracowanego czujnika oparta jest na pomiarze widm emisyjnych, a sam czujnik jest odporny na zakłócenia elektromagnetyczne, ponieważ nie przewodzi prądu.

Wkład własny w powstanie pracy: wykonanie pomiarów spektroskopowych w warunkach atmosferycznych oraz w warunkach wzrastającej temperatury, analiza otrzymanych danych, przygotowanie grafik.



Article

Ratiometric Upconversion Temperature Sensor Based on Cellulose Fibers Modified with Yttrium Fluoride Nanoparticles

Małgorzata Skwirczyńska ^{1,*} , Natalia Stopikowska ¹, Piotr Kulpiński ², Magdalena Klonowska ³, Stefan Lis ¹ and Marcin Runowski ^{1,4}

¹ Department of Rare Earths, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland; natalia.stopikowska@amu.edu.pl (N.S.); blis@amu.edu.pl (S.L.); mrunowsk@ull.edu.es (M.R.)

² Department of Mechanical Engineering, Informatics and Chemistry of Polymer Materials, Faculty of Material Technologies and Textile Design, Lodz University of Technology, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland; piotr.kulpinski@p.lodz.pl

³ Department of Knitting Technology and Textile Machines, Faculty of Material Technologies and Textile Design, Lodz University of Technology, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland; magdalena.klonowska@p.lodz.pl

⁴ Departamento de Física, IMN and IUdEA, Universidad de La Laguna, Apdo. Correos 456, E-38200 La Laguna, Spain

* Correspondence: malgorzata.skwirczynska@amu.edu.pl

Abstract: In this study, an optical thermometer based on regenerated cellulose fibers modified with YF₃: 20% Yb³⁺, 2% Er³⁺ nanoparticles was developed. The presented sensor was fabricated by introducing YF₃ nanoparticles into cellulose fibers during their formation by the so-called Lyocell process using N-methylmorpholine N-oxide as a direct solvent of cellulose. Under near-infrared excitation, the applied nanoparticles exhibited thermosensitive upconversion emission, which originated from the thermally coupled levels of Er³⁺ ions. The combination of cellulose fibers with upconversion nanoparticles resulted in a flexible thermometer that is resistant to environmental and electromagnetic interferences and allows precise and repeatable temperature measurements in the range of 298–362 K. The obtained fibers were used to produce a fabric that was successfully applied to determine human skin temperature, demonstrating its application potential in the field of wearable health monitoring devices and providing a promising alternative to thermometers based on conductive materials that are sensitive to electromagnetic fields.

Keywords: ratiometric temperature sensor; multifunctional cellulose fibers; wearable sensor; lanthanide ions



Citation: Skwirczyńska, M.; Stopikowska, N.; Kulpiński, P.; Klonowska, M.; Lis, S.; Runowski, M. Ratiometric Upconversion Temperature Sensor Based on Cellulose Fibers Modified with Yttrium Fluoride Nanoparticles. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 1926. <https://doi.org/10.3390/nano12111926>

Academic Editor: Jung Woo Lee

Received: 13 May 2022

Accepted: 2 June 2022

Published: 4 June 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Flexible sensors have recently attracted the interest of researchers, especially in the area of wearable devices, due to their ability to be conformed, bent, or rolled into the desired shapes, which greatly reduces the size of the device and makes mass production more economical. Sensors based on cellulose, which is a well-known natural biopolymer, are of particular interest [1–5]. The main advantages of cellulose are its availability, biodegradability, and low price [4–8]. Another merit of cellulose is that it is relatively easy to process and has a high modification potential, allowing cellulose and its derivatives (film, fibers, or papers) to be endowed with new features (e.g., antibacterial, catalytic conductive, luminescent, plasmonic) [9–12]. This type of modified cellulosic material can be successfully used for the production of flexible wearable sensors for human health monitoring devices, as they combine the characteristics of the modifier with the flexibility, air, and moisture permeability of cellulose, which ensure high comfort of use of the sensor. Furthermore, cellulose (in the form of regenerated fibers) is one of the basic materials used in the textile industry, which significantly increases the applicability of cellulose-based sensors in wearable health monitoring devices.

One of the most important physiological parameters where monitoring is essential in wearable health monitoring devices is temperature [6,13]. Conventional methods of temperature determination such as volume expansion thermometers, thermocouples, or thermistors are often insufficient, because there is a need for fast, remote, and real-time measurements that provide high spatial and temperature resolution [6,14,15]. Additionally, in many cases (for example, in magnetic resonance imaging (MRI)), any electromagnetic interferences (EMI) or galvanic connections are highly undesirable, and thus other non-electrical methods of temperature measurement are sought [6,16–18]. Therefore, optical temperature sensors (e.g., based on fiber Bragg gratings, interferometers, thermography, Raman scattering, or luminescence) have become increasingly popular in the past few years because they meet the above requirements for temperature measurement [16–21].

There are a vast number of articles on flexible sensors based on cellulose and conductive materials (metal nanoparticles, carbon nanotubes, graphene oxide, or polypyrrole) used for temperature determination [4,5,22]; however, they show disadvantages that are characteristic of the electronic thermometers mentioned earlier. Therefore, developing a cellulose-based sensor that exploits optical phenomena to determine temperature remains an urgent and challenging task. This type of thermometer, due to its small size, light weight, flexibility, resistance to EMI, and electrical safety has the potential to be used in the design of wearable devices for human health monitoring.

Among the various optical methods used to determine temperature, luminescence thermometry appears to be a very promising alternative [23–28]. Temperature sensors based on the phenomenon of luminescence exploit temperature-induced changes in the spectroscopic properties of phosphors, for instance: changes in the intensity or width of emission bands, the appearance of new bands in the emission spectrum, shortening of emission lifetimes, changes in the luminescence (fluorescence) intensity ratio—LIR (FIR) of two bands, spectral shifts in absorption/emission bands, and different efficiency of energy and charge transfer processes [23,24]. One of the key advantages of luminescence-based methods is their resistance to the aforementioned EMI, as they rely on measuring the emission spectrum of a previously excited sample rather than measuring the conductivity (or resistivity) of the material [29,30]. Typically, luminescence-based temperature sensors use the LIR method for temperature determination [24,25]. These luminescent thermometers can be classified according to different standards, such as the energy conversion path (down-conversion or up-conversion), size (nano or micro), type of dopant ions (lanthanides or d-block metal ions), or number of emission centers (single or dual emission centers). Very popular types of LIR-based thermometers are those based on lanthanide ions (especially single-emission-centers type), due to their narrow emission bands derived from 4f-4f transitions and their high luminescence efficiency over a wide temperature range [31]. Changes in the emission spectrum of lanthanide ions with increasing temperature are, among others, associated with the thermally coupled levels (TCLs) of lanthanide ions (e.g., Pr³⁺, Nd³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺) with an energy difference in the range $200 \leq \Delta E \leq 2000 \text{ cm}^{-1}$ [23,32–34]. Due to the thermalization processes, some TCLs related to 4f-4f radiative transitions are thermally populated (or depopulated), which results in an increase (or decrease) in their intensity. The obtained intensities of the populated (depopulated) radiative transitions are used to calculate the LIR of the emission bands corresponding to these transitions. As the temperature is determined based on the ratio of the intensity of the emission bands, this method is highly robust to environmental interferences such as fluctuations in pumping intensity or spectrum loss [35]. However, to the best of our knowledge, there are no studies showing that a cellulose-based sensor using luminescent thermometry to determine temperature can be used in the area of health monitoring devices. Therefore, in this research, we focus on the development of a new-generation innovative flexible optical temperature sensor based on regenerated cellulose fibers.

The research carried out in this work allowed us to verify the research hypotheses concerning: (i) modification of cellulose fibers with appropriate luminescence upconversion nanoparticles (NPs) in order to obtain an optical sensor using the luminescence intensity

ratio method to determine the temperature; (ii) demonstrating that the optical sensor based on cellulose composite fibers with upconversion NPs has a higher sensitivity and better temperature resolution than other types of cellulose-based temperature sensors presented in the literature so far, and is resistant to EMI; (iii) showing that the obtained cellulose-based composite fibers can be used to produce a wearable sensor to monitor the temperature of the human body.

To prove the validity of these hypotheses, cellulose fibers were prepared according to the dry–wet spinning process, which allows the incorporation of NPs of the modifier into the internal structure of cellulose fibers. This ensures the durability of the prepared fibers during washing, as shown in our previous research [10]. Yttrium fluoride NPs doped with 20% (molar ratio) ytterbium and 2% erbium (YF₃: 20% Yb³⁺, 2% Er³⁺) were used as thermosensitive upconversion NPs that show bright green emission in near-infrared (NIR) laser excitation. The selection of the YF₃: Yb³⁺, Er³⁺ system was motivated by two factors: (i) YF₃ was chosen as the host matrix, because it shows a low phonon energy (~350 cm⁻¹) and wide band gap, which limits multiphonon-quenching processes, which are undesirable in luminescent systems [36–39]; (ii) Er³⁺ ions were selected as activator ions due to their intense green emissions and appropriate energy gap (800 cm⁻¹) between two TCLs, while Yb³⁺ ions were used as sensitizer ions, due to their high absorption cross-section in the NIR range (in contrast to Er³⁺ ions) and good match of energy levels with Er³⁺ ions, which ensure efficient energy transfer upconversion (ETU) processes [36,38]. Upconverting NPs were responsible for providing a remote ratiometric temperature reading, while the cellulose fiber served as a flexible platform for these NPs. Then, the influence of the temperature in the range of 298–358 K (25–85 °C) on the spectroscopic properties (including the luminescence intensity ratio (LIR), relative sensitivity, and temperature resolution) of the obtained composite fibers was investigated. Moreover, the resulting composite fibers were processed into a knitted fabric that was tested for use as a wearable temperature sensor.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Rare-earth (RE) oxides (RE = Y³⁺, Yb³⁺, and Er³⁺) (99.99%, Stanford Materials, Stanford, CA, USA) were dissolved separately in nitric acid (HNO₃; 65%, ultrapure, POCh. S.A., Gliwice, Poland) to synthesize corresponding RE nitrates. Afterward, the excess of acid was removed by evaporation. Ammonium fluoride (NH₄F; ≥98 pure p.a., POCh. S.A., Gliwice/Poland) and PEG 6000 (Sigma-Aldrich, Darmstadt, Germany) were used as received, without further purification. Deionized water was used in all experiments. PLACETAE pulp (polymerization degree \overline{DP} = 1250, 96.8 wt.% of α cellulose from Rayonier (Wildlight, FL, USA) and a 50% aqueous solution of N-methylmorpholine N-oxide-NMMO (from Huntsman Holland BV, Rotterdam, The Netherlands) were used to prepare cellulose solution. Propyl ester of gallic acid-Tenox PG[®] (purchased from Aldrich, Gillingham, Dorset, UK) was used as an antioxidant to stabilize the molecular weight.

2.2. Instrumentations

The cellulose solution was made using a laboratory-scale IKAVISC kneader type MKD 0.6-H60 (Monachium, Germany). The fibers were spun using the dry–wet spinning method on a laboratory-scale piston-spinning device with a spinneret equipped with 18 orifices of 0.4 mm diameter. The powder X-ray diffraction pattern (XRD) was measured with a Bruker AXS D8 Advance diffractometer (Billerica, MA, USA) in Bragg–Brentano geometry, using Cu K α 1 radiation (λ = 1.5406 Å). Transmission electron microscopy (TEM) observations were carried using a Hitachi HT7700 microscope (Tokyo, Japan), applying an acceleration voltage of 100 kV. The FEI Quanta 250 FEG scanning electron microscope equipped with an EDAX detector was used to acquire scanning electron microscopy and EDX images. The mechanical properties of the fibers were measured using a Zwick Z2.5/TN1S tensile testing machine (Ulm, Germany), according to PN-EN ISO 5079:1999. The linear density of the fibers was measured in accordance with PN-EN ISO 1973:1995. The knitted fabric was

made on a circular machine characterized by the following technical parameters: cylinder diameter = 4 inches, needle gauge = E14, number of needles = 169. For the knitted fabric produced as part of this work, the following parameters were determined: the number of wales and courses per unit of length according to the standard EN 14971:2006, thickness according to the standard EN ISO 5084:1996, and mass per unit area according to the standard PN-P-04613:1997. The content of the modifier in the cellulose fibers was analyzed by an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES Spectro Blue TI, Kleve, Germany). Emission spectra were collected with an Andor Shamrock 500i spectrometer (Belfast, UK) connected to the Peltier-cooled Andor Indus (silicon) CCD camera. The sample was excited by the use of a fiber-coupled, solid-state diode-pumped (SSDP) laser FC-975-2W (CNI, Changchun, China). In the case of measurements involving YF₃-modified fibers, the laser beam was focused to about a 0.5 mm spot size and the applied power was adjusted to 0.70 W, which corresponds to a power density of about 360 W/cm². Before acquiring the thermometric experiments, a sufficiently low power of the laser was adjusted to avoid an uncontrolled increase in temperature of the sample, by heating the material with a focused laser beam (the effect of laser-induced heating does not occur when the band intensity ratio associated with the Er³⁺ thermalized levels remains constant). In the case of measurement performed with the use of knitted fabric, the laser beam was focused to an approximately 4 mm size beam spot, and the applied power was adjusted to 0.5 W, which corresponds to a power density of about 4 W/cm². The power density in the applied range (from ~4 to 360 W/cm²) enables measurements without heating of the sample and does not influence the temperature sensitivity of the thermometer (because the laser power does not influence the LIR of the bands that are associated with TCLs [27]).

2.3. Synthesis of Upconversion Modifier

YF₃ NPs doped with 20 mol% Yb³⁺ and 2 mol% Er³⁺ were synthesized following our previously reported procedure [27]. To prepare 0.5 g of product, 4.75 mL of 0.5 M YCl₃ and 1.22 mL of 0.5 M YbCl₃ were mixed with 1.22 mL of 0.05 M ErCl₃ aqueous solutions and filled up to 25 mL with water. Next, 25 mL of ethanol was added to the solution of RE³⁺ ions and 0.3 g of PEG 6000 (anti-agglomeration agent,) was dissolved in the as-obtained solution. The solution containing the source of fluoride ions was obtained by dissolving 1.5035 g of NH₄F (50% molar excess) and 0.25 g of PEG 6000 in 25 mL of water and ethanol in a 12.5/12.5 solvent system. Both solutions were heated up to 323 K. Afterward, the RE³⁺ solution was added drop by drop to continuously stir and heat the solution of NH₄F to precipitate the lanthanide salt. After the addition, the solutions were stirred for 1 h at 323 K. The pH of the final mixture was adjusted to 2. The as-prepared transparent solution was transferred into a 50 mL Teflon-lined vessel and hydrothermally treated for 16 h at 453 K. After completion of the reaction, the resulting white precipitate was purified by centrifugation and rinsed several times with water and ethanol. The final product (YF₃: Yb³⁺, Er³⁺) was dried overnight in an oven (358 K), and after that, the sample was ground in an agate mortar. In the next step, it was calcined in a furnace for 4 h at 573 K, in order to improve the crystallinity and luminescence of the material. The sample was then ground again in an agate mortar and dispersed in water.

2.4. Preparation of Cellulose Fibers

A cellulose solution (spinning dope) was prepared by mixing cellulose pulp, aqueous solution of NMMO, antioxidant, and the upconversion modifier in a kneader equipped with a heating system. An aqueous colloidal solution of YF₃: 20% Yb³⁺, 2% Er³⁺ was added to reach a concentration of about 3.5 wt.% in the final (dry) cellulose fibers. The cellulose was dissolved under low-pressure (≈20 hPa), at temperature not exceeding 115 °C (388 K). During the process, water was removed until its contents in the mixture did not exceed 14 wt.%. The obtained amber-like colored spinning dope was placed into a cylinder (pre-heated to a temperature not exceeding 115 °C (388 K)) and pressed through nozzle holes and the air gap, and it was finally immersed in an aqueous solidifying bath at 20 °C

(293 K). The fibers were spun at a take-up speed of 50 m/min, washed, and dried at room temperature. A scheme of the formation of modified cellulose fibers is shown in Figure 1a. The obtained fibers (yarn) were used to produce a single jersey knitted fabric. The stitch of the knitted fabric is shown in Figure S1.

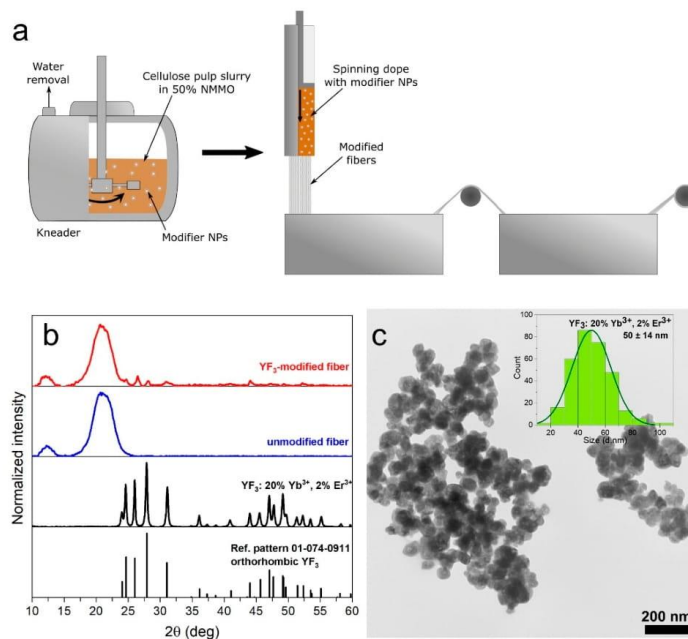


Figure 1. (a) Scheme of the formation of the upconversion cellulose fibers; (b) powder XRD patterns of modifier NPs, and modified and unmodified cellulose fibers; (c) TEM image of YF_3 NPs; inset shows size distribution of NPs.

3. Results

3.1. Structure and Morphology

The synthesized YF_3 NPs working as a modifier of the fibers show a pure orthorhombic structure matching the reference pattern no. 01-074-0911 from the International Center for Diffraction Data (Figure 1b). The absence of additional XRD lines indicates a pure structure without any impurities. The observed broadening of the reflexes of YF_3 results from the nanocrystallinity of the obtained particles. The XRD pattern of the modified fibers also confirms the presence of YF_3 in the fibers matrix. The very low intensity of reflexes associated with YF_3 in the cellulose matrix is due to the low content of the modifier NPs in the fibers (≈ 3.5 wt.%). An additional small peak at 2θ values of $\sim 12.3^\circ$ and an intense broad peak at $2\theta \sim 20.3^\circ$ observed in the XRD of modified fibers correspond to the (hkl 110) and (020) planes of cellulose II [40–42].

According to the TEM analysis (Figure 1c), the modifier NPs are in the form of nearly spherical, agglomerated nanoparticles. The average grain size of YF_3 NPs, calculated based on TEM images, is 50 ± 14 nm (Figure 1c inset). DLS measurements show that the hydrodynamic diameter of YF_3 NPs (in the form of an aqueous colloid) is in the size range 100–220 nm (Figure S2, ESI[†]). These two analyses show that YF_3 NPs are present in water as agglomerates of approximately 2–5 NPs, which indicates that they are suitable for modifying cellulose fibers (as their size is far below the diameter of the fibers).

Such a morphology of the obtained NPs ensures their homogenous distribution within the cellulose matrix, which is confirmed by SEM measurements. The SEM images presented in Figure 2a,b show that YF_3 NPs (white spots) are uniformly distributed on the surface and in the volume of the fibers, and they do not destroy the final form of the fiber. SEM-EDX mapping (Figure 2c–f) and EDX spectra (Figure S3, ESI†) further prove the presence of elements occurring in the modifier (Y, F, Yb, and Er) within the polymer matrix. These results indicate that YF_3 NPs are suitable for the modification of cellulose fibers from a technological point of view.

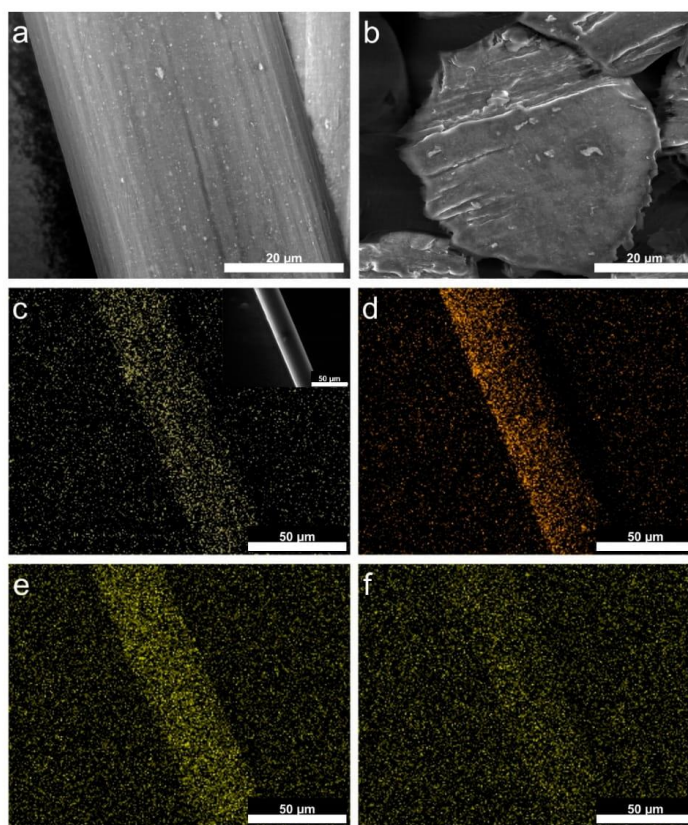


Figure 2. SEM-EDX analysis: (a) SEM images of the fibers surface and (b) cross-section; (c) EDX-mapping of yttrium, (d) fluoride, (e) ytterbium, and (f) erbium; inset presents the field of view.

3.2. Mechanical Properties

In addition, the mechanical properties of YF_3 -modified fibers (linear density, elastic modulus, tenacity, and elongation at break) are determined and compared with those of unmodified fibers to evaluate the effect of NPs on fiber performance. The results presented in Table 1 show that the tenacity and elongation at break of the YF_3 -modified fibers are slightly reduced, which may stem from the partial loss of elasticity caused by the presence of the inorganic modifier. This is plausibly associated with an increase in the elastic modulus and a decrease in elongation at break. As expected, the linear density increases with the addition of YF_3 NPs. It should be emphasized, however, that despite the partial weakening of the mechanical performance of the YF_3 -modified fibers, they are still strong enough to be

processed into a knitted fabric. Furthermore, the basic structural and physical parameters of the obtained knitted fabric are determined and presented in Table S1, (see ESI†).

Table 1. Mechanical properties of the fibers.

	Unmodified Cellulose Fibers	YF ₃ -Modified Cellulose Fibers
Elastic modulus [cN/tex]	1218	1519
Tenacity [cN/tex]	28.7	26.2
Elongation at break [%]	9.4	8.0
Linear density [tex]	0.3264	1.450

3.3. Luminescence Properties

The spectroscopic properties of the fibers modified with YF₃: Yb³⁺, Er³⁺ NPs are analyzed based on the upconversion (UC) emission spectra, recorded at $\lambda_{\text{ex}} = 975$ nm. In this system, Yb³⁺ ions act as sensitizers (light-harvesting ions), which absorb near-infrared (NIR) energy and transfer it to the nearest emitting Er³⁺ activator ions via the energy transfer upconversion (ETU) mechanism (Figure 3a). The emission spectra of the modified fibers shown in Figure 3b consist of three characteristic, narrow bands from Er³⁺ associated with their 4f-4f radiative transitions, i.e., ²H_{11/2}→⁴I_{15/2} (525 nm), ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} (550 nm), and ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} (650 nm). The effective color of the luminescence of the YF₃-modified fibers is determined using the chromaticity coordinates (CIE 1931) calculated based on the recorded emission spectra and it is established as greenish (Figure 3c). This result is consistent with the bright green emission of a knitted fabric (made of YF₃-modified fibers) excited by NIR irradiation observed with the naked eye (inset of the Figure 3c).

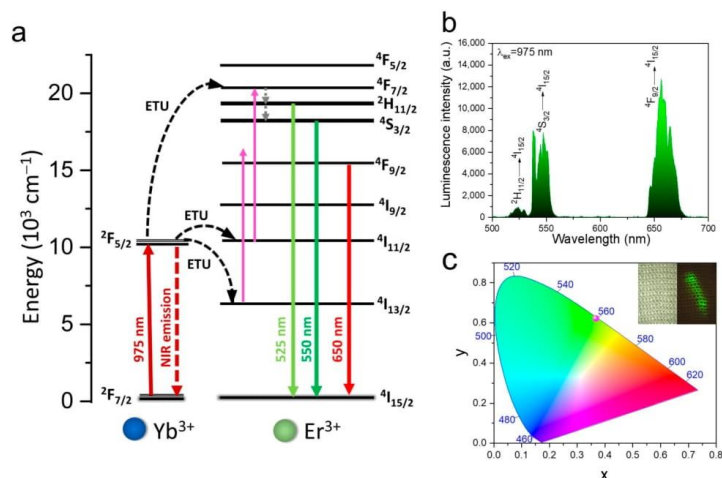


Figure 3. (a) Scheme of the energy level diagram of Yb³⁺ and Er³⁺, showing possible upconversion processes in the YF₃: Yb³⁺, Er³⁺ system, (b) upconversion emission spectra of YF₃-modified fibers, and (c) the corresponding chromaticity diagram; the inset shows photographs of a knitted fabric made of YF₃-modified fibers in daylight (left) and under NIR ($\lambda_{\text{ex}} = 975$ nm) laser irradiation (right).

In order to investigate the thermometric properties of the obtained fibers, their upconversion emission spectra are measured as a function of temperature, in the range of ≈ 300 – 360 K ($\lambda_{\text{ex}} = 975$ nm). Figure 4a clearly shows that as the temperature increases, the intensity of the band located around 525 nm (Er³⁺: ²H_{11/2}→⁴I_{15/2}) increases and, at the same time, the intensity of the band located around 550 nm (Er³⁺: ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}) decreases

significantly. This effect is due to the fact that these two transitions originate from the thermally coupled levels (TCLs) of Er^{3+} (${}^2\text{H}_{11/2}$ and ${}^4\text{S}_{3/2}$) with an energy difference of $\Delta E = 865 \text{ cm}^{-1}$ (derived from the spectrum). In other words, with increasing temperature, the electrons from the lower-energy level (${}^4\text{S}_{3/2}$) are transferred to the higher energy level (${}^2\text{H}_{11/2}$), thus increasing the population of this level. Due to this, the intensity of the band associated with the higher energy level (${}^2\text{H}_{11/2}$) increases with temperature. Thermalization processes induced by the increase in the temperature cause a change in the relative intensity of the ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ and ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transitions, according to the Boltzmann distribution:

$$\text{LIR} = \frac{I_2}{I_1} = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (1)$$

where LIR is the luminescence intensity ratio; I_2 and I_1 refer to the integrated intensity of higher-energy (525 nm) and lower-energy (550 nm) bands, respectively; ΔE is the energy difference between the centroids of these two TCLs (the determined ΔE value from fitting is 756 cm^{-1} , which is similar to the value determined from the spectra); k_B is the Boltzmann constant; T is absolute temperature; and B is a coefficient depending on the degeneracy of states, the rates of total spontaneous emission, the transition's branching ratio with respect to the ground state, and the transition's angular frequency [23,43]. Please note that to determine the band intensity ratio and ΔE values, the emission spectra are converted to an energy scale (eV) via the Jacobian transformation [44,45]. However, for the readers' convenience, all spectra in the manuscript are presented on the wavelength scale. As shown in Figure 4b, with the increase in the temperature from 298 to 362 K, there is a yellow shift in the emission color of the YF_3 -modified fibers (and thus the knitted fabric made of them).

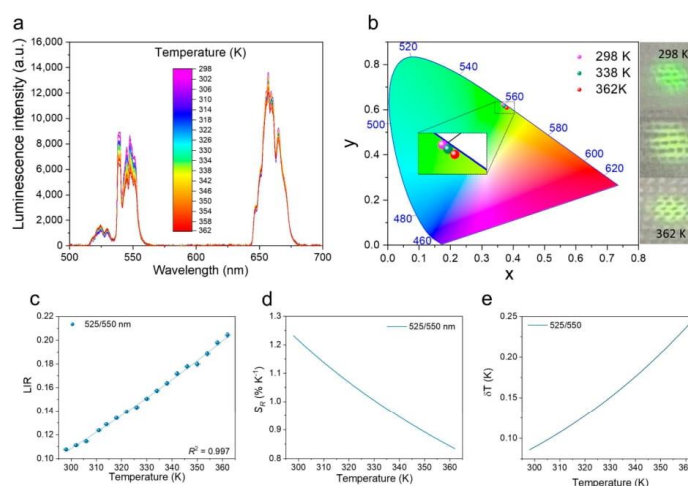


Figure 4. Spectroscopic properties of YF_3 -modified fibers ($\lambda_{\text{ex}}=975 \text{ nm}$): (a) upconversion emission spectra measured as a function of temperature; (b) CIE diagram showing the emission color of YF_3 -modified fibers with increasing temperature values (left) and corresponding photographs of a knitted fabric made of YF_3 -modified fibers NIR excitation (right); (c) luminescence intensity ratios, corresponding to (d) the relative sensitivities S_r and (e) the temperature resolution ΔT .

The LIR values calculated using Equation (1) are correlated with temperature, showing a perfect fit, $R^2 > 0.99$ (Figure 4c). However, to evaluate the performance of the obtained fibers as an optical thermometer, it is necessary to calculate their relative temperature sensitivity (S_r). Please note that this parameter is independent of the nature of the thermometer and the experimental setup and allows quantitative comparison of the performance of

different optical thermometers. S_r expresses the relative change in the ratio of the band intensity per 1 K change in absolute temperature. S_r is defined as:

$$S_r = 100\% \times \frac{1}{\text{LIR}} \frac{d\text{LIR}}{dT}, \quad (2)$$

Based on the fitted LIR values and Equation (2), the S_r values of YF₃-modified fibers as a function of temperature are determined. S_r values are strongly dependent on the temperature and decrease with the temperature for the 525/550 nm band ratio from 1.23% K⁻¹ (at 298 K) to 0.83% K⁻¹ (at 362 K). It should be emphasized that this is one of the highest S_r values (around 300 K) for the Er³⁺: 525/550 nm band ratio [46].

Additionally, the temperature uncertainties (ΔT ; temperature resolutions) are determined based on Equation (3), i.e.,

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\delta \text{LIR}}{\text{LIR}}, \quad (3)$$

where δLIR is the uncertainty in the determination of the luminescence intensity ratio. The calculated resolution of the optical temperature determination for the Er³⁺ 525/550 nm band intensity ratio at 298 K is about 0.09 K and increases to 0.24 K at 362 K. The calculated S_r and ΔT as a function of temperature, together with the corresponding LIR values, are presented in Figure 4c–e.

Furthermore, a thermal cycling of YF₃-modified fibers is carried out (Figure S4) to verify the applicability and reliability of the developed fiber-thermometer. The LIR values change reversibly with temperature, confirming the thermal stability of the obtained fibers, and proving that they retain their thermometric properties after multiple heating–cooling cycles. Please note that we do not observe any changes in the signal intensities after the performance of thermometric measurements and the performed cycling. Good thermal stability of the prepared materials is ensured by the combination of YF₃ (stable up to 500 °C [47,48]) with regenerated cellulose fibers (stable up to 300 °C [49,50]), which are stable much above the operating temperature range.

In order to demonstrate the potential use of modified fibers as a wearable temperature sensor, a knitted fabric made of these fibers is used to determine the temperature of human skin. The measurement is carried out on the inner side of the volunteer's forearm wrapped in the knitted fabric (Figure 5). Based on the obtained LIR value (LIR = 0.120), the forearm skin temperature is measured to be 35.3 °C, which is consistent with the temperature measured with a traditional thermometer. Please note that temperature of the forearm skin is lower than the axillary (underarm) or oral temperature (~36.6 °C) [51]. It should be emphasized that, in this case, the applied laser power density is significantly lower than in the case of the YF₃-modified fibers, which proves that it is possible to obtain reliable results even with the use of such low laser power densities, which is a very important factor in the case of real applications, e.g., biological or industrial processes, where the use of high-power lasers is usual.

Table 2 compares various examples of cellulose-based temperature sensors in terms of their performance with the optical sensor proposed in this work. The developed YF₃-modified cellulose fibers exhibit various advantages, such as higher relative sensitivity and better temperature resolution. Moreover, the sensor presented in this research is resistant to EMI, unlike resistive or capacitive-type sensors.

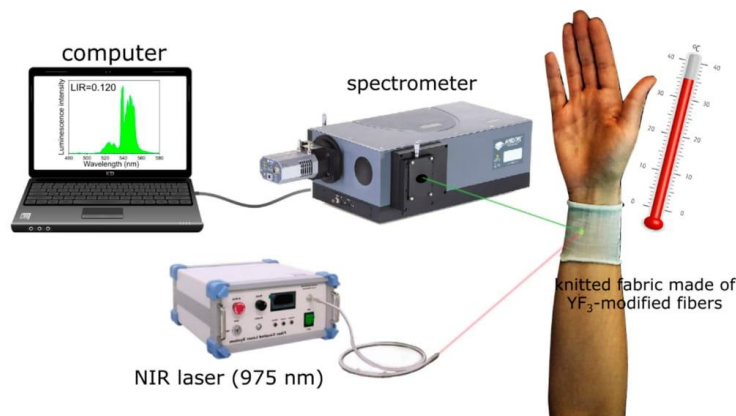


Figure 5. Optical setup for temperature sensing based on a knitted fabric made of YF₃-modified fibers.

Table 2. Comparison of the cellulose-based temperature sensors reported in the literature with the YF₃-modified cellulose fibers shown in this work.

Material	Type of Sensor	Sensing Range [K]	ΔT [K]	S_r [% K ⁻¹]	Susceptible to EMI	Ref.
YF ₃ -modified cellulose fibers	Ratiometric UC	298–362	0.09 (at 298 K)	1.23 (at 289 K)	No	This work
Cellulose-PPy nanocomposite	Capacitive	288–323	n.d.	n.d.	Yes	[4]
PEDOT-PSS-SWCNT coated jute fibers	Resistive	297–308	n.d.	0.23	Yes	[5]
WS ₂ -QDs/RGO coated cotton fabric	Resistive	77–398	0.01 (0.06 human trial)	0.56 (298–396 K)	Yes	[22]
Cellulose/RGO composite films	Capacitive	298–353	n.d.	n.d.	Yes	[52]
HPC-ethylene glycol	Colorimetric	253–298	2	n.a.	No	[53]
CNF/CNT nanohybrid	Resistive	303–353	n.d.	1.081	Yes	[54]

Abbreviations: CNF = cellulose nanofiber, CNT = carbon nanotube, HPC = hydroxypropyl cellulose, PEDOT = poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PPy = polypyrrole, PSS = polystyrene sulfonate, RGO = reduced graphene oxide, SWCNT = single-walled carbon nanotubes, QDs = quantum dots.

4. Conclusions

In summary, we designed a flexible optical temperature sensor based on regenerated cellulose fibers, modified with upconversion NPs. The performed studies proved its effectiveness in use and confirmed the validity of our research hypotheses. Namely, incorporation of YF₃: 20% Yb³⁺, 2% Er³⁺ upconversion NPs (optimal composition) into cellulose fibers assured a thermally sensitive emission under NIR excitation, while cellulose fibers served as a flexible carrier for upconversion NPs. The temperature measurement was based on the determination of the ratio of the intensity of emission bands associated with transitions from thermally coupled levels of Er³⁺, i.e., ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} and ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}. Due to the fact that the presented temperature sensor is ratiometric, and therefore does not rely on a direct change in the measured parameter, it is robust to environmental interferences. Other benefits of this upconversion temperature sensor are its outstanding relative sensitivity and temperature resolution ($S_r = 1.232\% \text{ K}^{-1}$ and $\Delta T = 0.09 \text{ K}$, both at 298 K), which allow very precise temperature sensing in the range of 298–362 K. Importantly, this sensor shows constant values of the parameters discussed in the paper during repeated

measurements in the heating–cooling cycles, which indicates its high reliability and stability. Furthermore, as the principle of operation of the discussed sensor is based on the measurement of emission spectra, and the sensor itself does not conduct electricity, it is inherently immune to electromagnetic interferences. The developed thermometer might be especially useful in the new generation of wearable devices for human health monitoring.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/nano12111926/s1>, Figure S1: Right side of the knitted fabric; Figure S2: DLS analysis of YF₃: 20% Yb³⁺, 2% Er³⁺ NPs; Figure S3: EDX spectra of YF₃-modified cellulose fibers; Table S1: Basic structural and physical parameters of a knitted fabric made of YF₃-modified cellulose fibers; Figure S4: Thermal cycling of YF₃-modified fibers between 298 K and 362 K, for the determined thermometric parameters, i.e., Er³⁺: 525/550 nm band ratio, $\lambda_{\text{ex}} = 975$ nm.

Author Contributions: Conceptualization, M.S., P.K., S.L. and M.R.; methodology, M.S. and P.K.; validation, M.S.; formal analysis, M.S., N.S., M.K. and M.R.; investigation, M.S., N.S., P.K. and M.K.; resources, P.K. and S.L.; data curation, M.S. and N.S.; writing—original draft preparation, M.S.; writing—review and editing, S.L. and M.R.; visualization, M.S.; supervision, S.L. and M.R.; project administration, M.S.; funding acquisition, M.S. and N.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Polish National Science Centre (grant numbers 2019/33/N/ST5/00326 and 2018/31/N/ST4/00684) and by the European Union through the European Social Fund under the Operational Program Knowledge Education Development (grant number POWR.03.02.00-00-1026/16). M.S. and N.S. are recipients of the Adam Mickiewicz University Foundation scholarship for the academic year 2021/2022. M. Runowski acknowledges support from Fondo Social Europeo and Agencia Estatal de Investigación (RYC2020-028778-I).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: All of the relevant data are available from the corresponding authors upon reasonable request. Source data are provided with this paper.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Amin, A.S. Application of a Triacetylcellulose Membrane with Immobilized of 5-(2',4'-Dimethylphenylazo)-6-Hydroxypyrimidine-2,4-Dione for Mercury Determination in Real Samples. *Sens. Actuators B Chem.* **2015**, *221*, 1342–1347. [\[CrossRef\]](#)
- Jiang, X.; Xia, J.; Luo, X. Simple, Rapid, and Highly Sensitive Colorimetric Sensor Strips from a Porous Cellulose Membrane Stained with Victoria Blue B for Efficient Detection of Trace Cd(II) in Water. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 5184–5191. [\[CrossRef\]](#)
- Li, N.; Yin, J.; Wei, L.; Shen, Q.; Tian, W.; Li, J.; Chen, Y.; Jin, J.; Teng, H.; Zhou, J. Facile Synthesis of Cellulose Acetate Ultrafiltration Membrane with Stimuli-Responsiveness to PH and Temperature Using the Additive of F127-b-PDMAEMA. *Chin. J. Chem.* **2017**, *35*, 1109–1116. [\[CrossRef\]](#)
- Mahadeva, S.K.; Yun, S.; Kim, J. Flexible Humidity and Temperature Sensor Based on Cellulose–Polypyrrole Nanocomposite. *Sens. Actuators A Phys.* **2011**, *165*, 194–199. [\[CrossRef\]](#)
- Manjakkal, L.; Franco, F.F.; Pullanchiyodan, A.; González-Jiménez, M.; Dahiya, R. Natural Jute Fibre-Based Supercapacitors and Sensors for Eco-Friendly Energy Autonomous Systems. *Adv. Sustain. Syst.* **2021**, *5*, 2000286. [\[CrossRef\]](#)
- Fan, J.; Zhang, S.; Li, F.; Yang, Y.; Du, M. Recent Advances in Cellulose-Based Membranes for Their Sensing Applications. *Cellulose* **2020**, *27*, 9157–9179. [\[CrossRef\]](#)
- Zhang, Z.; Liu, G.; Li, X.; Zhang, S.; Lü, X.; Wang, Y. Design and Synthesis of Fluorescent Nanocelluloses for Sensing and Bioimaging Applications. *ChemPlusChem* **2020**, *85*, 487–502. [\[CrossRef\]](#)
- Zhu, P.; Liu, Y.; Fang, Z.; Kuang, Y.; Zhang, Y.; Peng, C.; Chen, G. Flexible and Highly Sensitive Humidity Sensor Based on Cellulose Nanofibers and Carbon Nanotube Composite Film. *Langmuir* **2019**, *35*, 4834–4842. [\[CrossRef\]](#)
- Maddali, H.; Tyryshkin, A.M.; O'Carroll, D.M. Dual-Mode Polymer-Based Temperature Sensor by Dedoping of Electrochemically Doped, Conjugated Polymer Thin Films. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2021**, *3*, 4718–4725. [\[CrossRef\]](#)
- Skwierczyńska, M.; Woźny, P.; Runowski, M.; Kulpiński, P.; Lis, S. Optically Active Plasmonic Cellulose Fibers Based on Au Nanorods for SERS Applications. *Carbohydr. Polym.* **2022**, *279*, 119010. [\[CrossRef\]](#)
- Wang, G.; Jiang, G.; Zhu, Y.; Cheng, W.; Cao, K.; Zhou, J.; Lei, H.; Xu, G.; Zhao, D. Developing Cellulosic Functional Materials from Multi-Scale Strategy and Applications in Flexible Bioelectronic Devices. *Carbohydr. Polym.* **2022**, *283*, 119160. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)

12. Zheng, Y.; Xiao, M.; Jiang, S.; Ding, F.; Wang, J. Coating Fabrics with Gold Nanorods for Colouring, UV-Protection, and Antibacterial Functions. *Nanoscale* **2013**, *5*, 788–795. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Kaur, A.; Singh, R.C. Temperature Sensor Based on Exfoliated Graphene Sheets Produced by Microwave Assisted Freezing Induced Volumetric Expansion of Carbonated Water. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, *30*, 5791–5807. [[CrossRef](#)]
14. Shin, J.; Jeong, B.; Kim, J.; Nam, V.B.; Yoon, Y.; Jung, J.; Hong, S.; Lee, H.; Eom, H.; Yeo, J.; et al. Sensitive Wearable Temperature Sensor with Seamless Monolithic Integration. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1905527. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Yang, J.; Wei, D.; Tang, L.; Song, X.; Luo, W.; Chu, J.; Gao, T.; Shi, H.; Du, C. Wearable Temperature Sensor Based on Graphene Nanowalls. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 25609–25615. [[CrossRef](#)]
16. Mikolajek, M.; Martinek, R.; Koziorek, J.; Hejduk, S.; Vitasek, J.; Vanderka, A.; Poboril, R.; Vasinek, V.; Hercik, R. Temperature Measurement Using Optical Fiber Methods: Overview and Evaluation. *J. Sens.* **2020**, *2020*, 8831332. [[CrossRef](#)]
17. Moraleda, A.; Garcia, C.; Zaballa, J.; Arrue, J. A Temperature Sensor Based on a Polymer Optical Fiber Macro-Bend. *Sensors* **2013**, *13*, 13076–13089. [[CrossRef](#)]
18. Zhang, H.; Zhao, S.; Wang, X.; Ren, X.; Ye, J.; Huang, L.; Xu, S. The Enhanced Photoluminescence and Temperature Sensing Performance in Rare Earth Doped SrMoO₄ Phosphors by Aliovalent Doping: From Material Design to Device Applications. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 15007–15013. [[CrossRef](#)]
19. Liu, Y.; Peng, W.; Liang, Y.; Zhang, X.; Zhou, X.; Pan, L. Fiber-Optic Mach-Zehnder Interferometric Sensor for High-Sensitivity High Temperature Measurement. *Opt. Commun.* **2013**, *300*, 194–198. [[CrossRef](#)]
20. Tapetado, A.; Pinzon, P.J.; Zubia, J.; Vazquez, C. Polymer Optical Fiber Temperature Sensor With Dual-Wavelength Compensation of Power Fluctuations. *J. Light. Technol.* **2015**, *33*, 2716–2723. [[CrossRef](#)]
21. Zheng, T.; Runowski, M.; Stopikowska, N.; Skwierczyńska, M.; Lis, S.; Du, P.; Luo, L. Dual-Center Thermochromic Bi₂MoO₆:Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ Phosphors for Ultrasensitive Luminescence Thermometry. *J. Alloy. Compd.* **2022**, *890*, 161830. [[CrossRef](#)]
22. Abid; Sehrawat, P.; Julien, C.M.; Islam, S.S. E-Textile Based Wearable Thermometer from WS₂-Quantum Dots. *Nanotechnology* **2021**, *32*, 335503. [[CrossRef](#)]
23. Brites, C.D.S.; Millán, A.; Carlos, L.D. Lanthanides in Luminescent Thermometry. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2016; Volume 49, pp. 339–427.
24. Brites, C.D.S.; Balabhadra, S.; Carlos, L.D. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1801239. [[CrossRef](#)]
25. Runowski, M. Pressure and Temperature Optical Sensors: Luminescence of Lanthanide-Doped Nanomaterials for Contactless Nanomanometry and Nanothermometry. In *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2020; pp. 227–273. ISBN 9780128166994.
26. Runowski, M.; Woźny, P.; Martín, I.R. Optical Pressure Sensing in Vacuum and High-Pressure Ranges Using Lanthanide-Based Luminescent Thermometer–Manometer. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 4643–4651. [[CrossRef](#)]
27. Stopikowska, N.; Runowski, M.; Skwierczyńska, M.; Lis, S. Improving Performance of Luminescent Nanothermometers Based on Non-Thermally and Thermally Coupled Levels of Lanthanides by Modulating Laser Power. *Nanoscale* **2021**, *13*, 14139–14146. [[CrossRef](#)]
28. Suo, H.; Zhao, X.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Sun, J.; Jin, M.; Guo, C. Rational Design of Ratiometric Luminescence Thermometry Based on Thermally Coupled Levels for Bioapplications. *Laser Photon. Rev.* **2021**, *15*, 2000319. [[CrossRef](#)]
29. Brites, C.D.S.; Fiaczyk, K.; Ramalho, J.F.C.B.; Sójka, M.; Carlos, L.D.; Zych, E. Widening the Temperature Range of Luminescent Thermometers through the Intra- and Interconfigurational Transitions of Pr³⁺. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1701318. [[CrossRef](#)]
30. Manzani, D.; Petrucci, J.F.D.S.; Nigoghossian, K.; Cardoso, A.A.; Ribeiro, S.J.L. A Portable Luminescent Thermometer Based on Green Up-Conversion Emission of Er³⁺/Yb³⁺ Co-Doped Tellurite Glass. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 41596. [[CrossRef](#)]
31. Wang, Q.; Liao, M.; Lin, Q.; Xiong, M.; Mu, Z.; Wu, F. A Review on Fluorescence Intensity Ratio Thermometer Based on Rare-Earth and Transition Metal Ions Doped Inorganic Luminescent Materials. *J. Alloys Compd.* **2021**, *850*, 156744. [[CrossRef](#)]
32. Jaque, D.; Vetrone, F. Luminescence Nanothermometry. *Nanoscale* **2012**, *4*, 4301. [[CrossRef](#)]
33. Zhu, K.; Zhou, H.; Qiu, J.; Wang, L.-G.; Ye, L. Optical Temperature Sensing Characteristics of Sm³⁺ Doped YAG Single Crystal Fiber Based on Luminescence Emission. *J. Alloy. Compd.* **2022**, *890*, 161844. [[CrossRef](#)]
34. Luo, Y.; Zhang, L.; Liu, Y.; Heydari, E.; Chen, L.; Bai, G. Designing Dual-mode Luminescence in Er³⁺ Doped Y₂WO₆ Microparticles for Anticounterfeiting and Temperature Measurement. *J. Am. Ceram. Soc.* **2022**, *105*, 1375–1385. [[CrossRef](#)]
35. Guo, J.; Zhou, B.; Yang, C.; Dai, Q.; Kong, L. Stretchable and Temperature-Sensitive Polymer Optical Fibers for Wearable Health Monitoring. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1902898. [[CrossRef](#)]
36. Suo, H.; Hu, F.; Zhao, X.; Zhang, Z.; Li, T.; Duan, C.; Yin, M.; Guo, C. All-in-One Thermometer-Heater up-Converting Platform YF₃: Yb³⁺, Tm³⁺ Operating in the First Biological Window. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 1501–1507. [[CrossRef](#)]
37. Suo, H.; Zhao, X.; Zhang, Z.; Li, T.; Goldys, E.M.; Guo, C. Constructing Multifunctional Morphologies of YF₃: Er³⁺/Yb³⁺ up-Conversion Nano/Micro-Crystals towards Sub-Tissue Thermometry. *Chem. Eng. J.* **2017**, *313*, 65–73. [[CrossRef](#)]
38. Pudovkin, M.S.; Ginkel, A.K.; Lukinova, E.V. Temperature Sensitivity of Nd³⁺, Yb³⁺:YF₃ Ratiometric Luminescent Thermometers at Different Yb³⁺ Concentration. *Opt. Mater.* **2021**, *119*, 111328. [[CrossRef](#)]
39. Runowski, M.; Woźny, P.; Martín, I.R.; Lavín, V.; Lis, S. Praseodymium Doped YF₃:Pr³⁺ Nanoparticles as Optical Thermometer Based on Luminescence Intensity Ratio (LIR)—Studies in Visible and NIR Range. *J. Lumin.* **2019**, *214*, 116571. [[CrossRef](#)]

40. Gong, J.; Li, J.; Xu, J.; Xiang, Z.; Mo, L. Research on Cellulose Nanocrystals Produced from Cellulose Sources with Various Polymorphs. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 33486–33493. [[CrossRef](#)]
41. Gupta, P.K.; Uniyal, V.; Naithani, S. Polymorphic Transformation of Cellulose I to Cellulose II by Alkali Pretreatment and Urea as an Additive. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *94*, 843–849. [[CrossRef](#)]
42. Öztürk, H.B.; Potthast, A.; Rosenau, T.; Abu-Rous, M.; MacNaughtan, B.; Schuster, K.C.; Mitchell, J.R.; Bechtold, T. Changes in the Intra- and Inter-Fibrillar Structure of Lyocell (TENCEL®) Fibers Caused by NaOH Treatment. *Cellulose* **2009**, *16*, 37–52. [[CrossRef](#)]
43. Runowski, M.; Shyichuk, A.; Tyimiński, A.; Grzyb, T.; Lavín, V.; Lis, S. Multifunctional Optical Sensors for Nanomanometry and Nanothermometry: High-Pressure and High-Temperature Upconversion Luminescence of Lanthanide-Doped Phosphates—LaPO₄/YPO₄:Yb³⁺–Tm³⁺. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 17269–17279. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. Martins, J.C.; Bastos, A.R.N.; Ferreira, R.A.S.; Wang, X.; Chen, G.; Carlos, L.D. Primary Luminescent Nanothermometers for Temperature Measurements Reliability Assessment. *Adv. Photonics Res.* **2021**, *2*, 2000169. [[CrossRef](#)]
45. Balabhadra, S.; Debasu, M.L.; Brites, C.D.S.; Ferreira, R.A.S.; Carlos, L.D. Upconverting Nanoparticles Working as Primary Thermometers in Different Media. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 13962–13968. [[CrossRef](#)]
46. Liu, W.; Wang, X.; Zhu, Q.; Li, X.; Sun, X.; Li, J.-G. Upconversion Luminescence and Favorable Temperature Sensing Performance of Eulytite-Type Sr₃Y(PO₄)₃: Yb³⁺/Ln³⁺ Phosphors (Ln=Ho, Er, Tm). *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2019**, *20*, 949–963. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. Ngo, T.T.; Cabello-Olmo, E.; Arroyo, E.; Becerro, A.I.; Ocaña, M.; Lozano, G.; Míguez, H. Highly Versatile Upconverting Oxyfluoride-Based Nanophosphor Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 30051–30060. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
48. Chai, G.; Dong, G.; Qiu, J.; Zhang, Q.; Yang, Z. Phase Transformation and Intense 2.7 Mm Emission from Er³⁺ Doped YF₃/YOF Submicron-Crystals. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1598. [[CrossRef](#)]
49. Carrillo, F.; Colom, X.; Suñol, J.; Saurina, J. Structural FTIR Analysis and Thermal Characterisation of Lyocell and Viscose-Type Fibres. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 2229–2234. [[CrossRef](#)]
50. Tan, W.; Ren, Y.; Xiao, M.; Guo, Y.; Liu, Y.; Zhang, J.; Zhou, X.; Liu, X. Enhancing the Flame Retardancy of Lyocell Fabric Finished with an Efficient, Halogen-Free Flame Retardant. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 34926–34937. [[CrossRef](#)]
51. Freitas, R.A. *Nanomedicine, Volume I: Basic Capabilities*; Landes Bioscience: Austin, TX, USA, 1999; Volume I, ISBN 1-57059-645-X.
52. Sadasivuni, K.K.; Kafy, A.; Kim, H.-C.; Ko, H.-U.; Mun, S.; Kim, J. Reduced Graphene Oxide Filled Cellulose Films for Flexible Temperature Sensor Application. *Synth. Met.* **2015**, *206*, 154–161. [[CrossRef](#)]
53. Yi, H.; Lee, S.-H.; Kim, D.; Jeong, H.E.; Jeong, C. Colorimetric Sensor Based on Hydroxypropyl Cellulose for Wide Temperature Sensing Range. *Sensors* **2022**, *22*, 886. [[CrossRef](#)]
54. Wei, Y.; Qian, Y.; Zhu, P.; Xiang, L.; Lei, C.; Qiu, G.; Wang, C.; Liu, Y.; Liu, Y.; Chen, G. Nanocellulose-Templated Carbon Nanotube Enhanced Conductive Organohydrogel for Highly-Sensitive Strain and Temperature Sensors. *Cellulose* **2022**, *29*, 3829–3844. [[CrossRef](#)]

Supplementary materials for:

Ratiometric upconversion temperature sensor based on cellulose fibers modified with yttrium fluoride nanoparticles

Małgorzata Skwirczyńska ^{1*}, Natalia Stopikowska ¹, Piotr Kulpiński ², Magdalena Kłonowska ³, Stefan Lis ¹ and Marcin Runowski ^{1,4}

¹ Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Department of Rare Earths, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland, natalia.stopikowska@amu.edu.pl (N.S.); blis@amu.edu.pl (S.L.)

² Lodz University of Technology, Faculty of Material Technologies and Textile Design, Department of Mechanical Engineering, Informatics and Chemistry of Polymer Materials, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland, piotr.kulpinski@p.lodz.pl (P.K.)

³ Lodz University of Technology, Faculty of Material Technologies and Textile Design, Department of Knitting Technology and Textile Machines, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland, magdalena.klonowska@p.lodz.pl (M.K.)

⁴ Universidad de La Laguna, Departamento de Física, Apdo. Correos 456, E-38200, San Cristóbal de La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain, mrunowsk@ull.edu.es (M.R.)

* Correspondence: malgorzata.skwirczynska@amu.edu.pl; (M.S.)

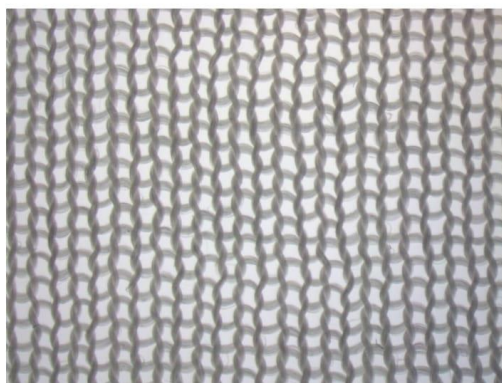


Figure S1 Right side of the knitted fabric

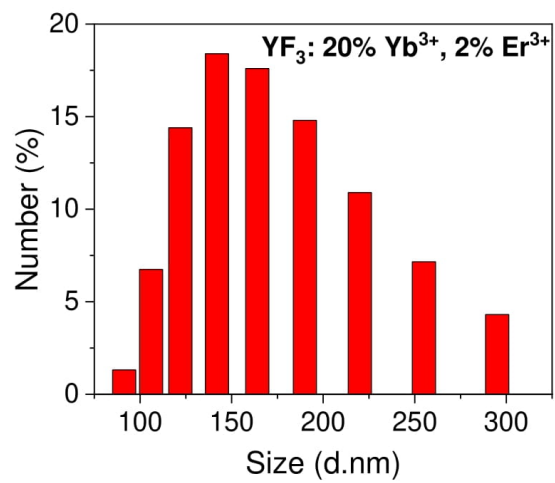


Figure S2 DLS analysis of YF₃: 20 % Yb³⁺, 2 % Er³⁺ NPs.

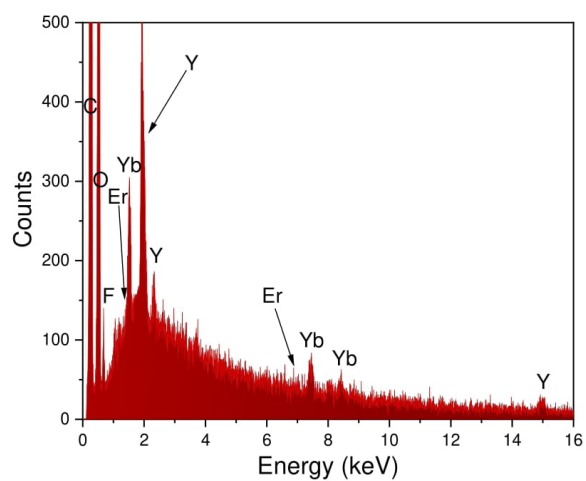


Figure S3 EDX spectra of YF₃-modified cellulose fibers.

Table S1 Basic structural and physical parameters of a knitted fabric made of YF₃-modified cellulose fibers.

	Number of wales [wale/cm]	Number of courses [course/cm]	Fabric thickness [mm]	Mas per unit area [g/m ²]
Mean value	10.0	14.0	0.67	125.0
Standard deviation	0.52	0.48	0.01	2.57

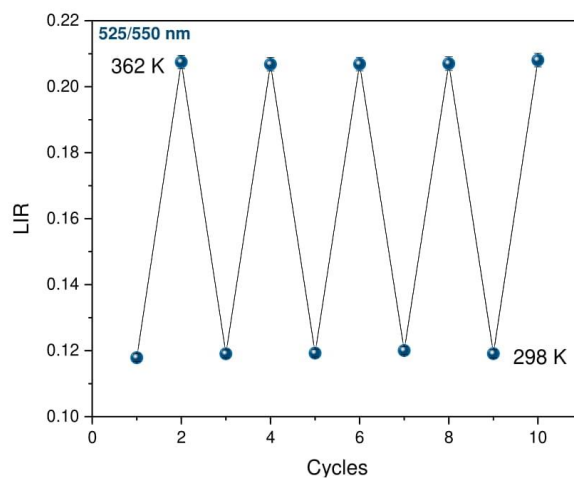


Figure S4 Thermal cycling of YF₃-modified fibers between 298 K and 362 K, for the determined thermometric parameters, i.e. Er³⁺: 525/550 nm band ratio, λ_{ex} = 975 nm.

Wpływ efektu reabsorpcji na odczyt temperatury przy użyciu luminescencyjnych nanotermometrów

Problem badawczy jaki podjęłam w pracy (P5) pt.: „Influence of excitation and detection geometry on optical temperature readouts – reabsorption effects in luminescence thermometry” skupiał się na zbadaniu wpływ grubości próbki oraz geometrii wzbudzenia, na właściwości spektroskopowe materiału.

Przeprowadzono syntezy, w wyniku których otrzymano nano- oraz mikrocząstki oparte o matryce fluorku itru oraz nanocząstki ortowanadanu itru. Materiały te zostały domieszkowane jonami Yb^{3+} i Er^{3+} . Syntezy przeprowadzono w środowisku wodnym, przy użyciu metody hydrotermalnej w warunkach zwiększonej temperatury i ciśnienia (453 K, 34 bar, 18 h), oraz w przypadku wanadanu dodatkowej kalcynacji (673 K, 4 h) zsyntetyzowanego produktu. W celu otrzymania nanomateriałów w trakcie syntezy zastosowano PEG 6000 - czynnik zapobiegający aglomeracji cząstek. Produkty syntezy zostały scharakteryzowane metodą proszkowej rentgenografii strukturalnej (XRD) w celu potwierdzenia otrzymania czystych form krystalograficznych. Wanadan itru występował w formie tetragonalnej, krystalizującej w grupie przestrzennej $I4_1/amd$, natomiast oba materiały oparte o fluorek itru krystalizowały w formie rombowej z grupy przestrzennej $Pnma$. Wykorzystując transmisyjną oraz skaningową mikroskopię elektronową, oszacowano rozmiary otrzymanych materiałów, a także wyliczono rozrzut wielkości ich cząstek (Rysunek 1a-c, Rysunek S1).

W celu określenia potencjalnego wpływu geometrii wzbudzania-detekcji oraz grubości próbki na kształt widma emisji upkonwersyjnej, wykonano pomiary próbek $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, stosując różne grubości warstwy próbki, w geometrii tylnej (back-illuminated geometry) oraz geometrii przedniej (front-face geometry). Zaobserwowano, że widmo emisyjne próbki cienkowarstwowej, zmierzone w geometrii transmisyjnej (tylnej), wykazywało zbliżony kształt do widma zarejestrowanego w geometrii przedniej. Natomiast w przypadku widma emisji próbki grubowarstwowej, zmierzonego w geometrii transmisyjnej, pasmo pochodzące od jonów Er^{3+} zlokalizowane w okolicach 525 nm wykazywało znacznie mniejszą intensywność, co jest wynikiem częściowej reabsorpcji emitowanego światła w tym zakresie. Wykazano, że w przypadku wzbudzenia w geometrii tylnej, wpływ reabsorpcji na właściwości luminescencyjne materiału rośnie wraz ze wzrostem grubości warstwy próbki. Zjawisko to powoduje zmniejszenie intensywności pasm zlokalizowanych w regionie silnej absorpcji, w szczególności w zakresie przejścia termicznego jonów $\text{Er}^{3+} \text{}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow \text{}^4\text{I}_{15/2}$. Efekt ten skutkuje

zmianą wartości parametrów spektroskopowych takich jak: stosunek pasm luminescencyjnych (LIR), położenia centroidów pasma oraz przerwy energetycznej pomiędzy termicznie sprzężonymi poziomami. Dodatkowo, pomiary przeprowadzone w warunkach wysokotemperaturowych, wykazały, że efekt reabsorpcji prowadzi do pogorszenia parametrów kluczowych dla termometrów luminescencyjnych. Próbki charakteryzujące się grubszą warstwą materiału optycznie czynnego wykazywały pogorszoną czułość względną i rozdzielczość temperaturową. Ponadto, wartości parametru LIR i jego zmiana wraz z temperaturą zależą również od grubości próbki, co sygnalizuje potrzebę rekalkibracji termometrów luminescencyjnych, każdorazowo przed ich pierwszym użyciem w zmienionych warunkach/systemie, lub w innym układzie laboratoryjnym/pomiarowym.

Przeprowadzone badania umożliwiły zrozumienie zasady działania termometrów pierwotnych, słusznej jedynie dla bardzo cienkiej warstwy próbki, w której obserwowany efekt reabsorpcji jest marginalny, lub w przypadku optycznych pomiarów/odczytów temperatury wykonywanych w geometrii przedniej (front-face geometry).

Wkład własny w powstanie pracy: wykonanie syntez, zbadanie właściwości fotofizycznych otrzymanych materiałów, wykonanie pomiarów spektroskopowych w warunkach atmosferycznych oraz w warunkach wzrastającej temperatury, analiza uzyskanych wyników, opracowanie danych, przygotowanie grafik i manuskryptu.

ARTICLE

Influence of excitation and detection geometry on optical temperature readouts – reabsorption effects in luminescence thermometry

Natalia Stopikowska,^{*a} Przemysław Woźny,^a Markus Suta,^b Teng Zheng,^{*c} Stefan Lis^a and Marcin Runowski^{*a,d}

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

The technology of lanthanide-based luminescent thermometers enabling remote optical temperature measurements is intensively developed. Sensors that allow the most precise, remote temperature readouts can be successfully used in biological, electronic, engineering and industrial processes. This work analyses the often-underestimated effect of excitation and detection geometry, as well as the sample thickness on the spectroscopic properties of the material and performance of the resulting luminescent thermometers. In the case of a thick-layer samples, a significant change in the luminescence intensity ratios was observed compared to a thin-layer counterparts. This resulted in varying values of absolute and relative sensitivities for different sample thicknesses. The observed changes are assigned to a reabsorption effect, which is particularly significant for the thick-layer samples examined in the transmission (back-illuminated) geometry. The results presented in this work have very important implications on the accuracy of optical temperature monitoring *via* luminescence thermometry with Er³⁺.

Introduction

Optical materials containing lanthanide (Ln) ions are widely studied due to their promising potential for applications in many fields of science and industry.^{1,2,11,3–10} This is because these materials are capable of generating luminescence,^{9,12} *i.e.* emission of light resulting from the excitation of electrons of a given material with radiation from the (UV), visible or near-infrared (NIR) spectral ranges and their subsequent radiative relaxation to the ground states.^{12–16} The common and extensive utilization of Ln-doped materials is associated with unique optical properties of Ln ions, especially narrow absorption/emission lines, abundance of emission lines from the UV to NIR range, their ladder-like electronic structure, long radiative decay times (μs – ms), *etc.* In materials containing Ln³⁺ ions, energy or charge transfer processes are often utilized to significantly increase the luminescence brightness, which is very important for materials engineering and their real applications,

both in industrial and scientific areas.^{1,2,4–7,11} Depending on wavelength (energy) of the incident photons, excitation of Ln³⁺ ions can result either in classical luminescence (Stokes emission) or up-conversion luminescence (UCL), *i.e.* anti-Stokes emission. The UCL process involves the excitation of a sample with two or more low energy NIR photons, resulting in the emission of a higher-energy photon in the visible or UV range.^{13,14,17–21}

Optical materials doped with Ln³⁺ ions are increasingly used in luminescence thermometry.^{1,19,30–32,22–29} Accurate temperature monitoring in isolated and dynamic systems often require a remote detection principle. Inaccessible systems (such as the interior of biological tissue, or closed systems under pressure) can be explored by optical thermometry using diverse temperature-dependent (thermometric) properties of Ln³⁺ ions and remote detection of light emission.^{1,5,39–42,13,30,33–38} An increasing number of the research on thermometry is related to the development and analysis of primary thermometers.^{24,25,28,30,38,43,44} Primary thermometers are characterized by a well-established equation of state that directly relates a given measurement value to absolute temperature without the need for calibration. Such thermometers should in principle allow temperature measurements without a time-consuming calibration of the system in different laboratories in a reliable and reproducible way.^{25,31,32,38,45} Their operation principle allows to predict the temperature of the system based on the knowledge of the spectroscopic properties of the tested material and the magnitude of the energy gap between the thermally-coupled (thermalized) levels (TCLs) of Ln ions.^{9,24,28,30,38,46–48}

^a Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland

^b Inorganic Photoactive Materials, Institute of Inorganic and Structural Chemistry, Heinrich Heine University Düsseldorf, Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf, Germany

^c School of Information and Electrical Engineering, Hangzhou City University, Hangzhou, Zhejiang, China

^d Universidad de La Laguna, Departamento de Física, MALTA-Consolider Team, IMN and IUdEA, Apdo. Correos 456, E-38200, San Cristóbal de La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain

[†] Electronic Supplementary Information (ESI) available: [details of any supplementary information available should be included here]. See DOI: 10.1039/x0xx00000x



Thermometric systems that must be referred to a well-known temperature in order to calibrate them are classified as secondary thermometers.^{22,30} Theoretically, primary luminescence thermometers can displace the limitation of secondary thermometers because the intrinsic calibration parameter is dependent on known quantities and can be derived from other measurements not explicitly requiring calibration.^{6,30,44}

Here we show that utilizing the back-illuminated, *i.e.* transmission geometry, the principle of primary thermometers is valid only for a very thin sample layer, in which the reabsorption effect is marginal. To investigate the mentioned effects, we have used well-established inorganic materials based on fluoride and vanadate matrices, doped with Yb³⁺/Er³⁺, while Er³⁺ is the most frequently used activator ion in luminescence thermometry. The studies presented in this work reveal the commonly underestimated effect of the excitation and detection geometry and thickness of the material studied on the spectroscopic properties of the material, which are mainly caused by reabsorption effects. We investigated the influence of the sample layer thickness on the luminescence intensity ratio (LIR) resulting in significant differences in the values of absolute and relative sensitivities of the developed optical thermometers. The results presented in this work emphasize a significant impact of the experimental setup and reabsorption on the remote temperature readings and performance of optical temperature sensors.

Experimental section

Materials

The oxides Ln₂O₃ (Ln = Y, Er, Yb; 99.99%; Stanford Materials) were separately dissolved in HCl (35–38%; pure p.a.; POCh. S.A.) to prepare the corresponding aqueous RECl₃ solutions. When the solution became transparent, excess acid was evaporated. The following reagents were purchased from Sigma Aldrich: ammonium metavanadate (NH₄VO₃, ACS reagent ≥ 99.0%), ammonium fluoride (NH₄F; ≥ 98%; pure p.a.), and PEG 6000. Sodium hydroxide (NaOH; 98.8%; pure p.a.) was purchased from POCh. S.A. Deionized water was used for all experiments.

Synthesis

Synthesis of YVO₄: Yb³⁺, Er³⁺

For the synthesis 0.5 g of YVO₄: 20% Yb³⁺, *x*% Er³⁺ (*x* = 0.1, 0.5, 2), aqueous solutions of YCl₃, YbCl₃, and ErCl₃ were mixed in a molar ratio 0.78 : 0.2 : *x*/100, *i.e.* 3.478 mL of 0.5 M YCl₃, 0.892 mL of 0.5 M YbCl₃ and 0.089 mL of 0.5 M ErCl₃ in the representative case of *x* = 2. Subsequently, 10 mL of water and 0.5 g of PEG 6000 (anti-agglomeration agent) were added to the as-prepared solution. A separate aqueous solution of 0.2607 g of NH₄VO₃ in 20 mL of distilled water, which was combined with an aqueous sodium hydroxide solution in a molar ratio of 1 : 1 (0.0892 g NaOH in 15 mL of water). All solutions were heated up to 343 K to obtain transparent solutions. The [VO₃]⁻-containing solution was added dropwise to the continuously stirred solution of Ln³⁺. After that, it was diluted with distilled water (up to 40 mL volume) and the pH of the solution was

adjusted to ≈ 10 by addition of 1.5 M NaOH. The entire mixture was then transferred into a Teflon-lined vessel and hydrothermally treated in an autoclave (18 h, 453 K). The resulting white precipitate was then dispersed in ethanol and water several times to purify the final product. The obtained product YVO₄:Yb³⁺, Er³⁺ was dried in an oven at 358 K for 15 h, and subsequently, the sample was ground in an agate mortar. Afterward, in order to improve the crystallinity and luminescent properties of the material, part of the sample was calcined in an oven for 4 h at 673 K. After calcination, the product was ground in an agate mortar once again.

Synthesis of YF₃: 20% Yb³⁺, 2% Er³⁺

For the synthesis of 0.5 g of nanocrystalline YF₃: 20% Yb³⁺, 2% Er³⁺, aqueous solutions of YCl₃, YbCl₃, and ErCl₃ were mixed together in a molar ratio 0.78 : 0.2 : 0.02, *i.e.* 4.747 mL of 0.5 M YCl₃, 1.217 mL of 0.5 M YbCl₃ and 0.121 mL of 0.5 M ErCl₃. Subsequently, 19 mL of water, 25 mL of ethanol, and 0.5 g of PEG 6000 (anti-agglomeration agent) were added to the solution of Ln³⁺ ions. A separate solution was prepared by mixing 0.368 g of NH₄F (100% molar excess) and 0.3 g of PEG 6000 in 25 mL of water and ethanol (12.5/12.5). These solutions were heated to 343 K. The solution of Ln³⁺ ions was added dropwise to the continuously stirred and heated solution of NH₄F. After the addition, the solutions were stirred for 1 h at 343 K and dilute HCl was added to adjust the pH of the solution to ≈ 2.7. The entire mixture was then transferred into a Teflon-lined vessel and hydrothermally treated in an autoclave (18 h, 453K). After hydrothermal treatment, the prepared white precipitate was purified by centrifugation and repeatedly washing with ethanol and water. The obtained product YF₃:Yb³⁺, Er³⁺ was dried in an oven at 358 K for 15 h, and subsequently, the sample was ground in an agate mortar. To synthesize 0.5 g of microcrystalline YF₃: 20% Yb³⁺, 2% Er³⁺, the entire procedure described above was repeated, excluding addition of PEG 6000 to the respective reaction mixtures.

Characterization

Powder X-ray diffraction pattern (XRD) was measured using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer in Bragg-Brentano geometry, with Cu K_α radiation (λ = 0.15406 nm). Transmission electron microscopy (TEM) image was taken with a Hitachi HT7700 transmission electron microscope (100 kV accelerating voltage, source of electron beam - LaB₆ filament). Emission spectra were measured with an Andor Shamrock 500i spectrograph coupled with a silicon iDus CCD camera as a detector. The sample was excited using a fiber-coupled, solid-state diode pumped (SSDP) laser FC-975-2W (CNI). The laser power used was adjusted to 300 mW (size of the beam spot radius 1 mm), which corresponds to a power density of ≈ 9.55 W/cm². To adjust thickness of the sample layer for the luminescence measurements, the samples were placed between two quartz plates, and uniformly distributed over the whole quartz surface, by gently pressing both plates in a metal holder, *i.e.* by tightening the threaded holder, and measuring the final thickness of the quartz plates with sample layer between with a high-precision micrometer screw (with accuracy of ±1 μm).



Results and discussion

Structure and morphology

The recorded powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of the synthesized micro- and nano-sized $\text{YF}_3:20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$ compounds (Figure 1a) and the nano-sized $\text{YVO}_4:20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$ (Figure 1c) agree with the reference patterns from the ICDD database (international centre for diffraction data) for orthorhombic YF_3 crystallizing in the $Pnma$ (no. 62) space group (card no. 96-412-4706) and the tetragonal xenotime-type YVO_4 , crystallizing in the $I4_1/amd$ (no. 141) space group (card no. 96-900-9765). Significant broadening of the Bragg reflections is associated with the nanocrystallinity of the obtained particles. Figure 1b and 1d shows a graphical representation of the arrangement of atoms in the synthesized crystal structures. The Y^{3+} ions in the crystal lattice were partly substituted either by Yb^{3+} and Er^{3+} ions, respectively. The transmission electron microscopy (TEM) images (Figure 1 e-g) show that the obtained materials are composed of irregularly agglomerated particles. The hydrothermally prepared $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanocrystals have average particle size of about (21 ± 4) nm, while the hydrothermally prepared $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanomaterial is composed of nanoparticles (NPs) of about (92 ± 18) nm. On the other hand, the microcrystalline $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ compound is made up of much larger crystals with a diameter of $(5 \pm 1) \mu\text{m}$, as depicted Figure S1 a-c presented in the Supplementary Information (SI). These particular samples were chosen based on their spectroscopic properties (intense UCL) associated with their relatively low cutoff phonon energies, but most importantly due to their significant difference in size and cutoff phonon energies of the crystal lattices. The cutoff phonon energy of YF_3 is about 350 cm^{-1} , while that of YVO_4 is about 880 cm^{-1} according to vibrational spectra (Figure S2). In such a way, we could investigate the potential effects of both factors on the reabsorption phenomena in the systems studied. Moreover, fluoride and vanadate materials co-doped with Yb^{3+} and Er^{3+} ions are frequently used as optical sensors, in which the related absorption and emission effects play a vital role.

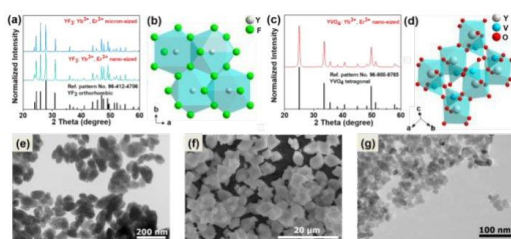


Figure 1. Powder XRD patterns of the (a) $\text{YF}_3:20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$ and (c) $\text{YVO}_4:20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$ and (b, d) corresponding graphical representation of the arrangement of atoms in the crystal lattice, TEM/SEM images of (e) nanocrystalline $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, (f) microcrystalline $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, and (g) nanocrystalline $\text{YVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$.

Luminescence properties

All synthesized samples exhibit intense green UCL clearly visible to the naked eye. Their emission spectra reveal narrow bands characteristic of Er^{3+} emission, namely the ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (550 nm) and ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (660 nm) transitions, associated with $4f^{11}-4f^{11}$ radiative transitions of Er^{3+} (see Figures 2-4).

In order to simply check the potential effect of excitation-detection geometry and sample thickness on the shape of the UCL spectra, we have measured the same representative sample ($\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) with different thicknesses in back-illuminated (transmission) and front-face geometry, as depicted in Figure 2. It is clear, that the emission spectrum of the thin-layer sample measured in the transmission geometry has a similar shape to the spectrum recorded in front-face geometry. Whereas, in the case of UCL spectrum of the thick-layer sample measured in the transmission geometry, the ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ -based emission band of Er^{3+} located around 525 nm has much lower intensity, most plausibly due to partial reabsorption of the emitted light in this range. Additionally, we measured the UCL intensities vs. laser power and plotted them in a log-log representation and confirmed the square dependence of the non-linear UCL process (see Figure S3) on the incident laser power density.

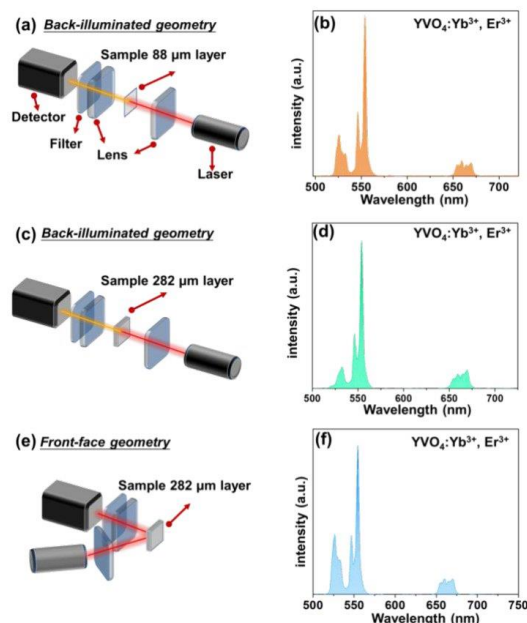


Figure 2. (a, c, e) Schematic representation of the experimental setup, i.e. optical geometry for the UCL measurements and (b, d, f) the corresponding UC emission spectra for the $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ sample. (a-d) back-illuminated excitation geometry for the 88 μm thick sample (a, b), and for the 282 μm thick sample (c, d); (e-f) front-face excitation geometry for the 282 μm thick sample.

In order to confirm the previously mentioned hypothesis and investigate in detail the anticipated reabsorption effects, we have measured the UC emission spectra for the synthesized micron- and nano-sized fluoride and vanadate materials (Figure 3; bottom; $\lambda_{\text{ex}} = 975 \text{ nm}$), and compared them with absorption characteristics of these compounds (Figure 3; top). The upper part of Figure 3 shows the absorption spectra of the corresponding samples, presented in the 500-600 nm range (absorption spectra in the broader range, i.e. 200-1800 nm are shown in Figure S4). It can be seen that the absorption bands generally overlap with the emission bands, although a slight Stokes shift can be observed. It has already been elucidated by Hellwege and later by Ellens *et al.*⁴⁹⁻⁵¹ that the electron-phonon coupling of $4f^N$ levels ($N = 1...13$) is stronger for trivalent lanthanides close to an empty $4f^0$ ($\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$) or fully filled $4f^{14}$ ($\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) subshell, while those close to the half-filled $4f^7$ subshell ($\text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) show the narrowest $4f^N-4f^N$ transitions among all lanthanide ions. Consequently, one would expect the largest emission bandwidths and Stokes shifts, and hence, re-absorption effects for the previously mentioned lanthanide ions including Er^{3+} . It can be observed that for both materials (fluorides and vanadates) radiation in the 515-530 nm range is particularly strongly absorbed. In addition, in the case of fluorides, substantial absorption of radiation also occurs in the 645-660 nm range.

We were interested in the effect of sample thickness on the luminescence properties of the material, particularly how these factors affect the TCLs of Er^{3+} (${}^2\text{H}_{11/2}$ and ${}^4\text{S}_{3/2}$), which are related to the emission bands centered around 525 and 550 nm. For this purpose, the UC emission spectra of the samples with different layer thicknesses were measured in the back-illuminated geometry, and shown in the mentioned spectral range of interest, i.e. from 500 to 600 nm in Figure 3. The spectral position of the emission band at 525 nm (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transition) strongly overlaps with the respective absorption band with high oscillator strength (${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$ transition). This expectedly leads to re-absorption effects, dependent on the thickness of the sample layer. When the sample layer is very thin, the light reabsorption phenomenon occurs to a negligible extent, so the intensity of the ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ band is higher than for a thick-layer sample. In the case of a thicker sample layer, the phenomenon of selective reabsorption is more pronounced and results in a lowering of the respective band intensity. This is particularly noticeable for the vanadate material, which exhibits relatively strong absorption around 525 nm compared to the fluoride samples. In general, stronger absorption effects may be associated with enhanced defect-state absorption in the case of smaller NPs, typically containing more crystal defects.

With the increase of the thickness of the sample layer, a more than 2-fold decrease in the intensity of the 525 nm band of Er^{3+} (located in the strongly absorbed region) was observed. At the same time, the band located around 550 nm (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transition), where absorption of Er^{3+} is almost negligible, hardly changed its intensity. Non-normalized UC emission spectra recorded in the broader range, i.e. from 500 to 700 nm (see Figure S5) confirm the observed trend for the ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ band.

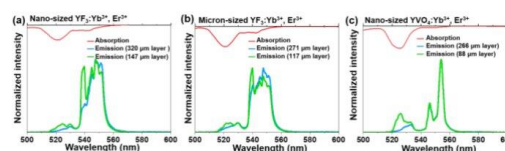


Figure 3. Normalized UC emission spectra of (a) the nano-sized $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, (b) micron-sized $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, and (c) nano-sized $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, recorded for different sample thicknesses; ($\lambda_{\text{ex}} = 975 \text{ nm}$, bottom) combined with absorption spectra (top) of the obtained products.

Due to the fact that modern optical thermometers are often based on changes in the relative intensities of the TCLs ${}^2\text{H}_{11/2}$ and ${}^4\text{S}_{3/2}$ of Er^{3+} , and because of these changes were most pronounced for the YVO_4 nanomaterial (comparing UCL spectra of the thin- and thick-layer samples), we decided to select this compound for further, more detailed studies. At first, to examine effect of Er^{3+} concentration on the shape and intensity of UCL spectra, three materials with varying Er^{3+} content (0.1, 0.5 and 2 mol%) were synthesized. As presented in Figure 4a, b, with increasing amount of Er^{3+} , the relative intensities (with respect to the emission at 550 nm, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) of the emission peaks at 525 nm (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) and 660 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) significantly decreased. Importantly, the intensity of the ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ -based emission at 525 nm decreased much more for the thick-layer sample (Figure 4b), confirming the discussed reabsorption phenomenon, resulting in a decrease in the intensity of the ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ band with respect to the intensity of the ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ -related emission band. It should be noted that a significant decrease of the relative intensity of the red emission at 660 nm may also be related to cross-relaxation processes, which are typically enhanced in highly doped materials.⁵²⁻⁵⁴ Non-normalized emission spectra with increasing doping amount of Er^{3+} are included in the SI data (Figure S6). In the next step, the UC emission spectra of the nano-sized $\text{YVO}_4: 20\% \text{ Yb}^{3+}, 2\% \text{ Er}^{3+}$ samples were recorded in the range of 500 nm - 725 nm in back-illuminated excitation geometry for 8 samples with different thicknesses of the material layer (ranging from 88 to 484 μm ; Figure 4c). It was done in order to analyze spectroscopic parameters such as luminescence intensity ratio (LIR), position of the band centroids and size of the energy gap between the TCLs (Figure 4d-f). It is observable that with increasing sample thickness the intensity of the 525 nm band gradually decreases compared to the 550 nm band. The emission at 660 nm also decreases to a smaller extent compared to the one at 525 nm. Subsequently, the LIR for the



TCLs of the Er^{3+} ions (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} / {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), i.e. the intensity ratio of the integrated 525/550 nm emission bands was determined and plotted as a function of the sample thickness in Figure 4d. With increasing thickness of the sample, the LIR values gradually decrease, which can be assigned to a higher reabsorption of light emitted from the excited ${}^2\text{H}_{11/2}$ state in the thicker materials.

Due to the decrease in the intensity of the 525 nm band (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) with increasing thickness of the sample layer, its centroid shifts into higher wavelengths, while the centroid of the non-absorbed 550 nm band (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) remains constant, as shown in Figure 4e. As a consequence, the energy gap value between the TCLs, derived from the spectra, decreases by around $\approx 115 \text{ cm}^{-1}$ (from $\approx 831 \text{ cm}^{-1}$ to 708 cm^{-1}) with increasing thickness of the sample layer, as presented in Figure 4f.

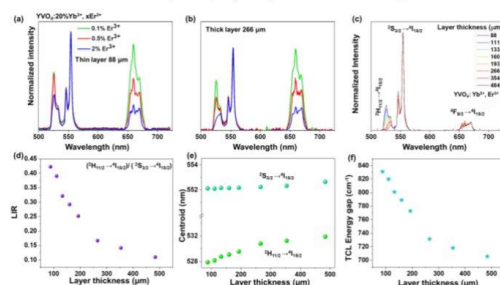


Figure 4. (a, b) Emission spectra of nanocrystalline $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ recorded for different concentrations of Er^{3+} (0.1%, 0.5% and 2%) and for different sample thicknesses: (a) 88 μm and (b) 266 μm (c) emission spectra recorded for different layer thicknesses and corresponding (d) luminescence intensity ratios, (e) centroid associated with its $4f^{12}-4f^{12}$ -related ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ and ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transitions, and (f) energy gap of the TCLs; $\lambda_{\text{ex}} = 975 \text{ nm}$.

An alternative explanation for the observation of a decreasing LIR with increasing sample thickness could be ineffective heat transfer along the sample, which may result in changes of the thermalization between the ${}^2\text{H}_{11/2}$ and ${}^4\text{S}_{3/2}$ levels of Er^{3+} , respectively. It should be noted that prior to any luminescence measurements, the laser power was set sufficiently low to avoid an uncontrolled increase in the local temperature of the samples, which could be potentially caused by the light-to-heat conversion effect. This could be especially relevant for thin sample layers, which in general are more susceptible to optical heating with the laser beam. Such laser-induced sample heating effect manifests in a form of thermalization of states of Er^{3+} TCLs, leading to the increasing of LIR values as a function of laser power, measured at ambient conditions. In order to exclude this possibility, the UC emission spectra of the obtained compounds were measured at different incident excitation power densities and the impact on the corresponding LIR values for the TCLs of the Er^{3+} ions (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} / {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) was investigated (see Figure S7). It is evident

that for both samples (vanadate with different sample thicknesses) the LIR values of the Er^{3+} TCL bands remain constant up to $\approx 11 \text{ W/cm}^2$ revealing that the laser-induced heating effect is negligible in the low-power density range used during the measurements and starts to be detectable around $\approx 15 \text{ W/cm}^2$.

Changes in the values of the previously mentioned spectroscopic parameters induced by the reabsorption phenomena can be relevant in the development of optical, remote nanothermometers. In order to check how the thickness of the sample layer affects the thermometric properties and performance of luminescence thermometers, the UC emission spectra of the thin- and thick-layer vanadate nanomaterial were measured as a function of temperature, in the range of 298–573 K (Figure 5a, e; $\lambda_{\text{ex}} = 975 \text{ nm}$) in transmission geometry. In both cases the intensity of the ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ -based emission decreases in favor of the intensity of the ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ -based emission with increasing temperature. The thermal equilibrium between those two excited levels of Er^{3+} follows Boltzmann's law:

$$\text{LIR} \equiv \frac{I_2}{I_1} = B \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{k_B T}\right) \quad (1)$$

where LIR is the luminescence intensity ratio of the intensities I_2 stemming from the ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ and I_1 arising from the ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transition. ΔE_{21} is the energy separation between the barycenters of the two emission bands, k_B is the Boltzmann constant, T is the absolute temperature, and B is a constant, which depends on the spontaneous emission rates and the degeneracies ($2J + 1$) of the emitting spin-orbit levels.⁹ The resulting energy difference between these TCLs determined from the fitting to the Boltzmann distribution function (Eq. 1) is approximately 729 cm^{-1} for the thin-layer and 502 cm^{-1} for the thick-layer sample (Figure 5b, f). A significantly lower value of the fitted energy gap according to eq. (1) for the thick-layer samples compared to the spectrally determined one implies a systematic bias in the final temperature measurement. This does not readily have an impact on relative sensitivity and minimum expected temperature uncertainty but in fact, the overall accuracy of such a luminescent thermometer. Another consequence of re-absorption is the artificial elongation of the radiative decay time of the ${}^2\text{H}_{11/2}$ level, so lower spontaneous emission rate of this excited state. This will lead to a lowered exponential pre-factor B according to eq. (1) and thus, significantly lower the overall LIR (see Figure 5e) and imply an (artificially) lowered temperature. Other reasons for a systematic temperature read-out bias due to e.g., very high incident laser powers or photonically induced deviations have been also raised for the Er^{3+} ion before.^{55,56} It can be concluded that thin-layer nanocrystalline samples are favorable for accurate temperature measurements by means of luminescence thermometry. In addition, it affects the final performance of the given luminescent thermometer, deteriorating it in the case of the one based on a thick-layer material, as will be discussed in the next paragraph. Figure 5b, f shows evolution of the LIR parameters plotted in linear scales, and Figure S8 presents the $\ln(\text{LIR } I({}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}) / I({}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}))$



$^{4}I_{15/2}$) vs. $1/T$ plots. The evolution of the LIR parameter, plotted in a logarithmic scale, follows a linear evolution (in agreement with Boltzmann theory). All points fit the trend, no outliers were observed, demonstrating that the temperature can be accurately measured using the LIR of bands located around 525 and 550 nm, at least in the temperature range of 298–573 K.

In order to investigate the performance of any nanothermometer, parameters such as absolute sensitivity and relative sensitivities should be determined.⁹ The absolute sensitivity (S_a) was calculated based on the Eq. 2. This parameter is usually expressed in K^{-1} .⁴⁵

$$S_a = \left| \frac{dLIR}{dT} \right| \quad (2)$$

Whereas, the relative temperature sensitivity, S_r , allows to quantitatively compare thermometers with different operating principles (developed using different measuring setups). This parameter reflects by what amount the analyzed thermometric parameter (LIR) changes per 1 K (typically expressed in $\% K^{-1}$),⁴⁵ and it is defined according to the Eq. 3.

$$S_r = 100\% \times \frac{1}{LIR} \left| \frac{dLIR}{dT} \right| \quad (3)$$

Importantly, the thin-layer sample (thickness of 88 μm) has maximum S_r value of 1.2 $\% K^{-1}$ at 298 K and S_a of 0.73 K^{-1} (Figure 5c), while the thick-layer sample (thickness of 266 μm) has much lower maximum S_r value, reaching only $\approx 0.85 \% K^{-1}$ at 298 K and S_a of 0.12 K^{-1} (Figure 5f). However, please note that the S_r parameter is a statistical error measure (it is not a systematic error), and reabsorption gives rise to a systematic error that needs to be taken into account to get the actually correct temperature.

Due to the strong temperature dependence of the determined thermometric parameters and derived quantities, *i.e.* LIR and S_r , there is a necessity of recalibration of the developed thermometers, always when they are used in different conditions and/or in a different form. Moreover, it is clear that depending on the measuring conditions, the increase in the sample thickness may deteriorate performance of luminescent thermometers.

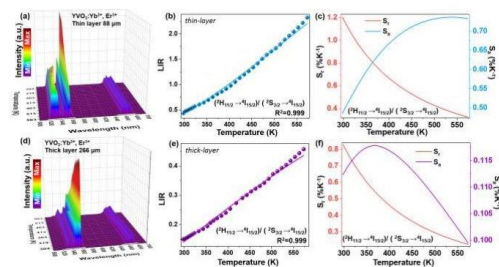


Figure 5. (a, d) UC emission spectra of the thin-layer (a) and thick-layer (d) sample of $YVO_4:Er^{3+}, Yb^{3+}$ nanocrystals measured at increasing LIR temperature values ($\lambda_{ex} = 975$ nm); (b, e) the determined LIR values (525/550 nm) and (c, f) the corresponding S_r and S_a values as a function of temperature, obtained for the thin-layer (b, c) and thick-layer (e, f) samples, respectively.

Conclusions

In this work, the influence of the sample layer thickness and excitation geometry on the luminescence properties of the material was investigated. Using exemplary fluoride and vanadate materials activated with Er^{3+} ions, it has been shown that in the case of the back-illuminated excitation geometry, the effect of reabsorption on the luminescence properties of the material is more pronounced with the increase in the thickness of the sample layer. This phenomenon causes an artificial lowering of the LIR (by a factor of almost 5) and thus, a severe systematic bias in temperature measurements with the thermally coupled excited $^2H_{11/2}$ and $^4S_{3/2}$ levels of Er^{3+} . A conclusion from this work is that the operating principle of primary thermometers is only valid and accurate for sufficiently thin sample layers, in which observed reabsorption effects are marginal, or in the case of optical temperature measurements/readouts performed in a front-face detection geometry. Moreover, the results presented emphasize a significant impact of the experimental setup and reabsorption on the remote temperature readings and performance of optical temperature sensors, having severe implications for the community working in the area of luminescence thermometry.

Author Contributions

N.S.: Data curation, Formal Analysis, Funding acquisition, Investigation, Validation, Writing – original draft
P.W.: Formal Analysis, Investigation,
M.S.: Data curation, Investigation, Writing – review & editing
T.Z.: Validation, Visualization,
S.L.: Resources, Supervision, Writing – review & editing
M.R.: Conceptualization, Data curation, Funding acquisition, Investigation, Project administration, Supervision, Writing – review & editing

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This work was supported by the Polish National Science Centre (grant No. 2018/31/N/ST4/00684 and grant No. 2018/31/N/ST5/00636). M. S. is grateful for funding from a materials cost allowance of the Fonds der Chemischen Industrie e.V. and a scholarship from the “Junges Kolleg” of the North Rhine-Westphalian Academy of Sciences and Arts. M.R. acknowledges support from Fondo Social Europeo and Agencia



Journal Name

ARTICLE

Estatad de Investigación (RYC2020-028778-I/AEI/10.13039/501100011033). 19 H. Suo, F. Hu, X. Zhao, Z. Zhang, T. Li, C. Duan, M. Yin and C. Guo, *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5, 15013–15019. DOI: 10.1039/C6TC01684F

Notes and references

- M. Runowski, N. Stopikowska, D. Szeremeta, S. Goderski, M. Skwierczyńska and S. Lis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11, 13389–13396.
- Z. Chen, H. Jia, K. Sharafudeen, W. Dai, Y. Liu, G. Dong and J. Qiu, *J. Alloys Compd.*, 2016, 663, 204–210.
- K. Nigoghossian, M. F. S. Peres, F. L. Primo, A. C. Tedesco, E. Pecoraro, Y. Messaddeq and S. J. L. Ribeiro, *Colloids Interface Sci. Commun.*, 2014, 2, 6–10.
- Q. Liu, W. Feng and F. Li, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, 273–274, 100–110.
- M. K. Tsang, C. F. Chan, K. L. Wong and J. Hao, *J. Lumin.*, 2015, 157, 172–178.
- N. Stopikowska, M. Runowski, P. Woźny, S. Goderski and S. Lis, *J. Lumin.*, 2020, 228, 117643.
- M. Runowski, *Pressure and temperature optical sensors: Luminescence of lanthanide-doped nanomaterials for contactless nanomanometry and nanothermometry*, Handbook, Elsevier, 2019.
- D. Jaque and F. Vetrone, *Nanoscale*, 2012, 4, 4301–4326.
- L. R. Dačanin, S. R. Lukić-Petrović, D. M. Petrović, M. G. Nikolić and M. D. Dramićanin, *J. Lumin.*, 2014, 151, 82–87.
- C. D. S. Brites, A. Millán and L. D. Carlos, *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, 2016, 49, 339–427.
- R. Ma, R. Shimon, A. McDonagh, P. Maynard, C. Lennard and C. Roux, *Forensic Sci. Int.*, 2012, 217, 22–25.
- J. C. G. Bünzli, *Trends Chem.*, 2019, 1, 751–762.
- M. Runowski, A. Shyichuk, A. Tyimiński, T. Grzyb, V. Lavín and S. Lis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10, 17269–17279.
- A. Nadort, J. Zhao and E. M. Goldys, *Nanoscale*, 2016, 8, 13099–13130.
- W. Zheng, P. Huang, D. Tu, E. Ma, H. Zhu and X. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 1379–1415.
- S. Goderski, M. Runowski, N. Stopikowska and S. Lis, *J. Lumin.*, 2017, 188, 24–30.
- F. Karely Chamé, M. Miguel Ojeda, G. Federico González, V. M. Rentería T., M. Ma. Luisa Ojeda and O. Celso Velásquez, *J. Alloys Compd.*, 2018, 744, 683–690.
- Y. Liu, D. Tu, H. Zhu and X. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 6924–6958.
- P. Qiu, N. Zhou, H. Chen, C. Zhang, G. Gao and D. Cui, *Nanoscale*, 2013, 5, 11512–11525.
- A. Gnach and A. Bednarkiewicz, *Nano Today*, 2012, 7, 54–66.
- D. Chen, Z. Wan, Y. Zhou, X. Zhou, Y. Yu, J. Zhong, M. Ding and Z. Ji, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 19484–19493.
- M. D. Dramićanin, *J. Appl. Phys.*, 2020, 128, 040902.
- F. H. Borges, J. C. Martins, F. J. Caixeta, L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira and R. R. Gonçalves, *J. Lumin.*, 2022, 248, 118986.
- H. Suo, X. Zhao, Z. Zhang, Y. Wang, J. Sun, M. Jin and C. Guo, *Laser Photonics Rev.*, 2021, 15, 1–25.
- M. Runowski, P. Wozny, N. Stopikowska, I. R. Martín, V. Lavín and S. Lis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12, 43933–43941.
- G. Dantelle, V. Reita, C. Delacour, *Nanomaterials*, 2021, 11, 2, 479.
- C. D. S. Brites, E. D. Martínez, R. R. Urbano, C. Rettori and L. D. Carlos, *Front. Chem.*, 2019, 7, 267.
- A. M. P. Botas, C. D. S. Brites, J. Wu, U. Kortshagen, R. N. Pereira, L. D. Carlos and R. A. S. Ferreira, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2016, 33, 740–748.
- W. Xu, H. Zhao, Y. Li, L. Zheng, Z. Zhang and W. Cao, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2013, 188, 1096–1100.
- W. Xu, Q. Song, L. Zheng, Z. Zhang and W. Cao, *Opt. Lett.*, 2014, 39, 4635.
- S. Balabhadra, M. L. Debasu, C. D. S. Brites, R. A. S. Ferreira and L. D. Carlos, *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 13962–13968.
- A. A. Kalinichev, M. A. Kurochkin, E. V. Golyeva, A. V. Kurochkin, E. Lähderanta, M. D. Mikhailov and I. E. Kolesnikov, *J. Lumin.*, 2018, 195, 61–66.
- C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Millán, V. S. Amaral, F. Palacio and L. D. Carlos, *Nanoscale*, 2012, 4, 4799–4829.
- T. Bai and N. Gu, *Small*, 2016, 12, 4590–4610.
- S. Mahlik, M. Grinberg, E. Cavalli, M. Bettinelli and P. Boutinaud, *J. Phys. Condens. Matter*, 2009, 21, 105401.
- I. K. van Ravenhorst, R. G. Geitenbeek, M. J. van der Eerden, J. Tijn van Omme, H. H. Pérez Garza, F. Meirer, A. Meijerink and B. M. Weckhuysen, *ChemCatChem*, 2019, 11, 5505–5512.
- P. Woźny, M. Runowski and S. Lis, *J. Lumin.*, 2019, 209, 321–327.

Open Access Article. Published on 16 June 2023. Downloaded on 6/18/2023 4:17:18 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.



This journal is © The Royal Society of Chemistry 20xx

J. Name., 2013, 00, 1-3 | 7

Please do not adjust margins

Journal of Materials Chemistry C Accepted Manuscript

ARTICLE

Journal Name

- 39 M. Runowski, P. Woźny, N. Stopikowska, Q. Guo and S. Lis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 4131–4138.
- 40 T. Zheng, M. Runowski, N. Stopikowska, M. Skwierczyńska, S. Lis, P. Du and L. Luo, *J. Alloys Compd.*, 2021, **890**, 161830.
- 41 M. A. Hernández-Rodríguez, A. D. Lozano-Gorrín, I. R. Martín, U. R. Rodríguez-Mendoza and V. Lavín, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2018, **255**, 970–976.
- 42 F. H. Borges, J. C. Martins, F. J. Caixeta, R. R. Pereira, L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira and R. R. Gonçalves, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2022, **102**, 249–263.
- 43 Y. Gao, F. Huang, H. Lin, J. Xu and Y. Wang, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2017, **243**, 137–143.
- 44 J. C. Martins, A. R. N. Bastos, R. A. S. Ferreira, X. Wang, G. Chen and L. D. Carlos, *Adv. Photonics Res.*, 2021, **2**, 2000169.
- 45 N. Stopikowska, M. Runowski, M. Skwierczyńska and S. Lis, *Nanoscale*, 2021, **13**, 14139–14146.
- 46 C. D. S. Brites, S. Balabhadra and L. D. Carlos, *Adv. Opt. Mater.*, 2019, **7**, 1–30.
- 47 A. Bednarkiewicz, L. Marciniak, L. D. Carlos and D. Jaque, *Nanoscale*, 2020, **12**, 14405–14421.
- 48 A. Nexha, M. C. Pujol, F. Díaz, M. Aguiló and J. J. Carvajal, *Opt. Mater. (Amst.)*, 2022, **134**, 113216.
- 49 A. M. G. B. A. Ellens, H. Andres, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 1997, **55**, 173–179.
- 50 G. B. A. Ellens, H. Andres, M. L. H. ter Heerdt, R. T. Wegh, A. Meijerink, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 1997, **55**, 529–542.
- 51 K. H. Hellwege, *Ann. Phys.*, 1941, **432**, 529–542.
- 52 H. Wang, M. Xing, X. Luo, X. Zhou, Y. Fu, T. Jiang, Y. Peng, Y. Ma and X. Duan, *J. Alloys Compd.*, 2014, **587**, 344–348.
- 53 D. Pugliese, N. G. Boetti, J. Lousteau, E. Ceci-Ginistrelli, E. Bertone, F. Geobaldo and D. Milanese, *J. Alloys Compd.*, 2016, **657**, 678–683.
- 54 S. Ryszczńska, K. Trejgis, Ł. Marciniak and T. Grzyb, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, **4**, 10438–10448.
- 55 T. P. van Swieten, T. van Omme, D. J. van den Heuvel, S. J.W. Vonk, R. G. Spruit, F. Meirer, H. H. P. Garza, B. M. Weckhuysen, A. Meijerink, F. T. Rabouw, R. G. Geitenbeek, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, **4**, 4, 4208–4215.
- 56 P. Rühl, D. Wang, F. Garwe, R. Müller, M. Haase, K. W. Krämer, W. Pa, R. Heintzmann, S. H. Heinemann, H. Stafast, *J. Lumin.* 2021, **232**, 117860,

View Article Online
DOI: 10.1039/D3TC01684F

Open Access Article. Published on 16 June 2023. Downloaded on 6/18/2023 4:17:18 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.



Journal of Materials Chemistry C Accepted Manuscript

Supporting Information for:

**Influence of excitation and detection geometry on optical temperature
readouts – reabsorption effects in luminescence thermometry**

Natalia Stopikowska,^{,a} Przemysław Woźny,^a Markus Suta,^b Teng Zheng,^{*,c} Stefan Lis^a and
Marcin Runowski^{*,a,d}*

^a*Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614
Poznań, Poland*

^b*Inorganic Photoactive Materials, Institute of Inorganic and Structural Chemistry, Heinrich
Heine University Düsseldorf, Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf, Germany*

^c*School of Information and Electrical Engineering, Hangzhou City University, Hangzhou,
Zhejiang, China*

^d*Universidad de La Laguna, Departamento de Física, MALTA-Consolider Team, IMN and
IUdEA, Apdo. Correos 456, E-38200, San Cristóbal de La Laguna, Santa Cruz de Tenerife,
Spain*

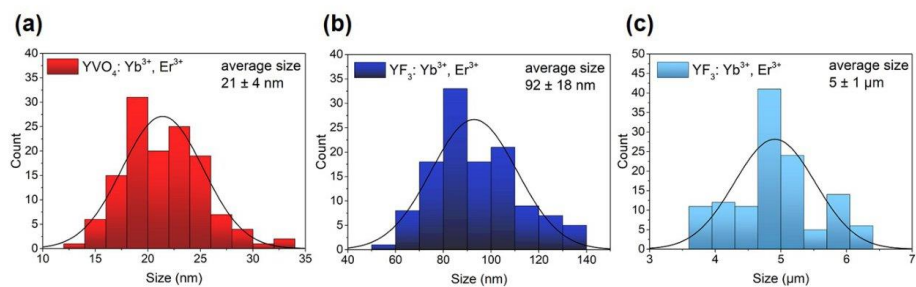


Figure S1. Particle size distributions of (a) nanocrystalline $\text{YVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, (b) nanocrystalline $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, and (c) microcrystalline $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$.

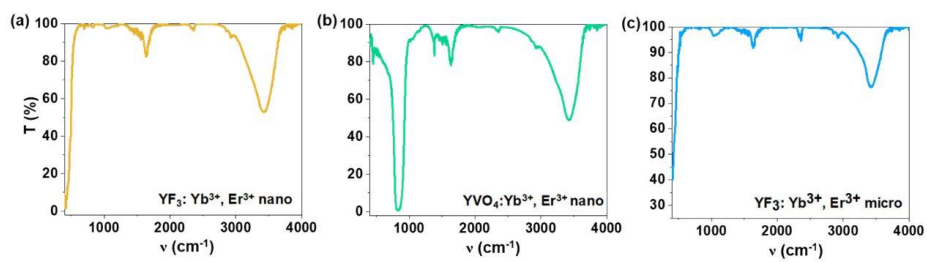


Figure S2. FT-IR spectra of (a) nanocrystalline $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, (b) nanocrystalline $\text{YVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, and (c) microcrystalline $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$.

In order to determine the number of photons participating in the transitions associated with the observed UC emission bands we have used the well-known relation $I_{UC} \propto (I_{pump})^n$. In this relation I_{UC} is the UC emission intensity, I_{pump} is the pump laser power density and n is the number of photons involved in the UC mechanism. Performing a simple linear fitting, n can be calculated from the slopes of the plotted UC emission intensity as a function of the pump power, both in the logarithmic representations.

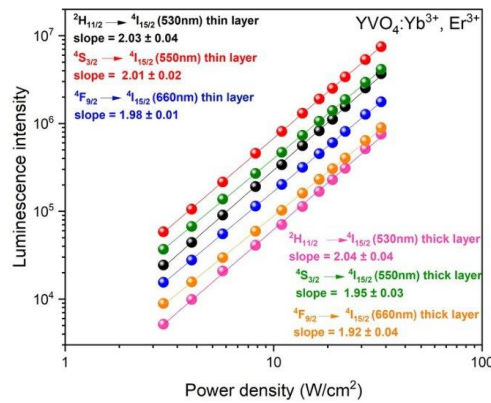


Figure S3. Double logarithmic plot of the incident laser power density vs. the luminescence intensity for $YVO_4: 20\% Yb^{3+}, 2\% Er^{3+}$.

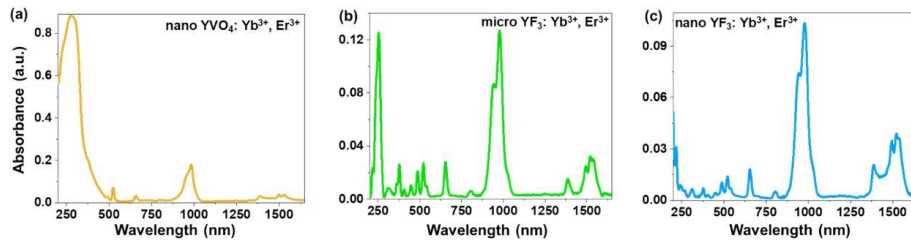


Figure S4. Absorption spectra of (a) nanocrystalline $YVO_4: Yb^{3+}, Er^{3+}$, (b) microcrystalline $YF_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$, and (c) nanocrystalline $YF_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$.

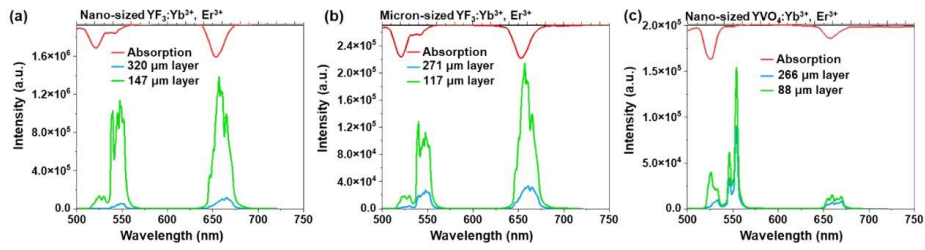


Figure S5. Non-normalized UC emission spectra of **(a)** the nano-sized $\text{YVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, **(b)** micron-sized $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, and **(c)** nano-sized $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, recorded for different sample thicknesses; ($\lambda_{\text{ex}} = 975 \text{ nm}$, bottom) combined with absorption spectra (top) of the obtained products.

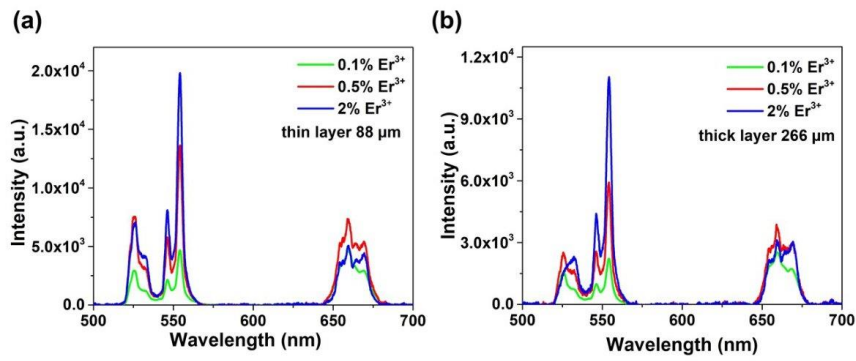


Figure S6. Non-normalized UC emission spectra of nanocrystalline $\text{YVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, recorded for different concentrations of Er^{3+} (0.1%, 0.5% and 2%) and for different sample thicknesses: **(a)** $88 \mu\text{m}$ and **(b)** $266 \mu\text{m}$; $\lambda_{\text{ex}} = 975 \text{ nm}$.

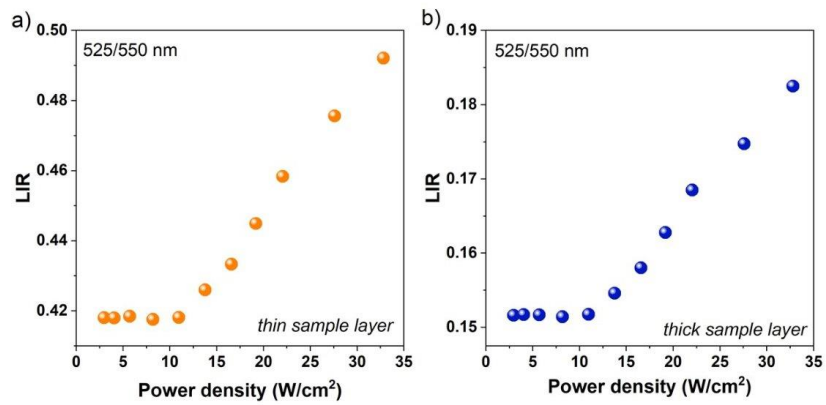


Figure S7. Determined LIR values for Er³⁺ TCl₂ ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2} / ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) as a function of laser power density for (a) the thin layer sample 88 μm and (b) thick layer sample 266 μm.

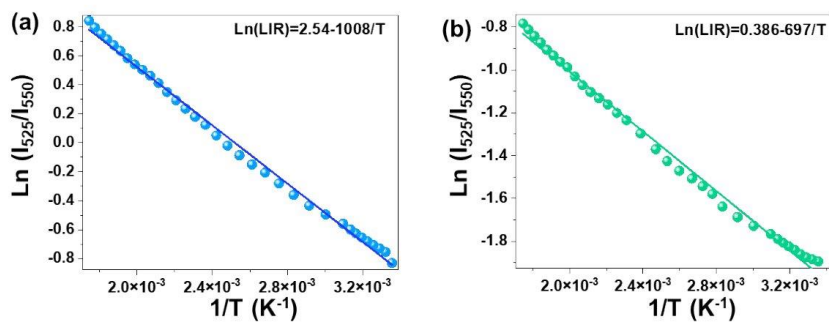


Figure S8. The determined LIR values (525/550 nm) as a function of inverse temperature for YVO₄: Yb³⁺, Er³⁺ for (a) thin layer and (b) thick layer of sample.

Podsmowanie

W niniejszej pracy doktorskiej przedstawiono wyniki badań nad nieorganicznymi, luminescencyjnymi nanomateriałami domieszkowanymi jonami lantanowców oraz analizę ich właściwości spektroskopowych w warunkach wzrastającej temperatury. Otrzymano cztery nowe, optyczne, bezkontaktowe nanotermometry, a także zbadano efekt reabsorpcji oraz wpływ mocy użytego lasera na skuteczność i dokładność opracowanych sensorów.

W trakcie prowadzonych badań zsyntetyzowano liczne nanocząstki luminescencyjne oparte o matryce fluorkowe oraz wanadanowe. Materiały zostały domieszkowane jonami lantanowców i po naświetleniu promieniowaniem z zakresu bliskiej podczerwieni, wykazywały wielobarwną luminescencję.

Pierwszy etap prac badawczych dotyczył generowania jasnej, zielonej upkonwersyjnej luminescencji, przy użyciu nanomateriałów opartych o matrycę wanadanu itru domieszkowanego jonami Er^{3+} lub $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$, przy użyciu dwóch długości wzbudzenia laserowego: 785 nm oraz 975 nm. Przeprowadzono szczegółową analizę wpływu długości fali wzбудzającej oraz składu pierwiastkowego na intensywność emisji upkonwersyjnej jonu Er^{3+} w tej matrycy..

Kolejnym etapem badań było otrzymanie optycznego sensora temperatury użytecznego w badaniach biologicznych, opartego o fluorek itru domieszkowany jonami Yb^{3+} i Tm^{3+} . Zbadano wpływ wzrastającej temperatury, w zakresie 300-345 K, na właściwości luminescencyjne tego sensora. Przeprowadzono analizę ratiometryczną, oraz obliczono względne czułości temperaturowe i rozdzielczości temperaturowe, uzyskując najlepszą czułość względną wynoszącą $1,58\% \text{ K}^{-1}$ (przy 313 K) dla LIR 940/452 nm. Ustalono, że użycie, w celach detekcji temperatury, luminescencyjnego stosunku pasm emisyjnych 940/800 nm, znajdujących się w zakresie pierwszego okna biologicznego, skutkuje zadowalającą czułością temperaturową i zapewnia wysoką rozdzielczość detekcji temperatury. Dzięki temu opracowany optyczny sensor temperatury może być potencjalnie wykorzystany w badaniach biologicznych.

Kolejno, zbadano wpływu mocy lasera na wydajność nanotermometrów luminescencyjnych. Zsyntetyzowano wanadan itru domieszkowany jonami Yb^{3+} oraz Er^{3+} . Badania wpływu wysokiej temperatury na właściwości spektroskopowe, przeprowadzono w

zakresie 293–453 K, stosując różne wartości mocy lasera (100, 200 i 300 mW). Ustalono, że do ratiometrycznego pomiaru temperatury, przy zastosowaniu pasm pochodzących od poziomów nietermalizowanych, użyta moc promieniowania laserowego ma istotny wpływ na wartości parametrów termometrycznych. Wraz ze wzrostem mocy promieniowania wzbudzającego zaobserwowano zmiany takie jak: obniżenie wartości rozdzielczości temperaturowej oraz wzrost wartości czułości względnej. Wyniki te pozwoliły ustalić, że w przypadku termometrów luminescencyjnych wykazujących zjawiska nieliniowe oraz wykorzystujących stosunek pasm luminescencyjnych pochodzących od przejść o różnej liczbie fotonów, zmiana mocy lasera wpływa znacząco na wydajność czujnika.

W ramach rozprawy doktorskiej, otrzymano również optyczny czujnik temperatury oparty o włókna celulozowe, modyfikowane nanocząstkami $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ wykazującymi zjawisko upkonwersji. Pomiar temperatury polegał na wyznaczeniu stosunku intensywności pasm emisyjnych związanych z przejściami termicznie sprzężonymi jonów Er^{3+} , znajdującymi się w zakresie światła widzialnego. Zasada działania otrzymanego czujnika oparta jest o pomiar widm emisyjnych, a ponieważ sam czujnik nie przewodził prądu, dlatego jest on z natury odporny na zakłócenia elektromagnetyczne.

Ostatnia z serii prac badawczych, włączona w zakres tej dysertacji doktorskiej, dotyczyła zbadania wpływu zastosowanej geometrii wzbudzenia oraz detekcji na właściwości spektroskopowe materiału. Wykazano, że w przypadku wzbudzenia materiału w geometrii tylnej, wraz ze wzrostem grubości warstwy próbki, wpływ zjawiska reabsorpcji promieniowania na właściwości luminescencyjne materiału był coraz większy, czego efektem było zmniejszenie intensywności pasm znajdujących się w rejonie światła silnie absorbowanego. Wykazano również zależność reabsorpcji od zmiany wielkości przerwy energetycznej, przesunięcia położenia centroidu pasm oraz zmiana wartości stosunków intensywności pasm. Zmiany te przełożyły się na pogorszenie parametrów termometrycznych, takich jak czułość względna oraz rozdzielczość temperaturowa. Próbki charakteryzujące się grubszą warstwą wykazywały pogorszoną czułość względną oraz rozdzielczość temperaturową.

Właściwości fizykochemiczne otrzymywanych nanomateriałów były badane z użyciem metod spektrofluorymetrii, XRD oraz mikroskopii elektronowej (TEM, SEM). Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w formie pięciu, spójnych tematycznie artykułów, opublikowanych w międzynarodowych czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej.

Otrzymane nanomateriały mogą być potencjalnie zastosowane w badaniach biologicznych, elektronicznych, inżynierskich, a także w procesach przemysłowych, jako optyczne nanotermometry. Ponadto, wyniki badań mogą dostarczyć ważnych informacji podczas wytwarzania nowoczesnej optoelektroniki oraz nowych źródeł światła.

Oświadczenia



Poznań, dnia 19.06.2023...

mgr Natalia Stopikowska
Wydział Chemii UAM

OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PIUBLIKACJI
STATEMENT OF CONTRIBUTION

Oświadczam, że mój udział w wymienionych poniżej pracach polegał na:
Hereby I declare that my contribution to the below mentioned paper is as follows:

1. **N. Stopikowska**, M. Runowski, P. Woźny, S. Goderski, S. Lis, *Improving temperature resolution of luminescent nanothermometers working in the near-infrared range using non-thermally coupled levels of Yb^{3+} & Tm^{3+}* , **Journal of Luminescence** 2020, 228, 117643.

Udział własny/contribution: koncepcja badań, metodologia, analiza formalna, analizy fizykochemiczne, zasoby, pisanie - przygotowanie oryginalnego projektu, wizualizacja, pozyskiwanie funduszy, synteza materiałów, wykonanie pomiarów spektroskopowych w warunkach atmosferycznych oraz w warunkach wzrastającej temperatury, conceptualization, methodology, formal analysis, physicochemical analysis, resources, writing—original draft preparation, visualization, funding acquisition, synthesis of materials, performance of spectroscopic measurements under ambient conditions and increasing temperature conditions

2. **N. Stopikowska**, M. Runowski, M. Swierczyńska, S. Lis, *Improving performance of luminescent nanothermometers based on non-thermally and thermally coupled levels of lanthanides by modulating laser power*, **Nanoscale** 2021, 13, 14139-14146.

Udział własny/contribution: metodologia, analiza formalna, analizy fizykochemiczne, zasoby, pisanie - przygotowanie oryginalnego projektu, wizualizacja, pozyskiwanie funduszy, synteza materiałów, wykonanie pomiarów spektroskopowych w warunkach atmosferycznych oraz w warunkach wzrastającej temperatury, methodology, formal analysis, physicochemical analysis, resources, writing—original draft preparation, visualization, funding acquisition, synthesis of materials, performance of spectroscopic measurements under ambient conditions and increasing temperature conditions



3. **N. Stopikowska**, M. Runowski, P. Woźny, S. Lis, P. Du, *Generation of Pure Green Up-Conversion Luminescence in Er³⁺ Doped and Yb³⁺-Er³⁺ Co-Doped YVO₄ Nanomaterials under 785 and 975 nm Excitation*, **Nanomaterials** 2022, 12, 5, 799.

Udział własny/contribution: koncepcja badań, metodologia, analiza formalna, badanie, zasoby, pisanie - przygotowanie oryginalnego projektu, wizualizacja, pozyskiwanie funduszy, synteza materiałów, wykonanie pomiarów spektroskopowych, conceptualization, methodology, formal analysis, investigation, resources, writing—original draft preparation, visualization, funding acquisition, synthesis of materials, performance of spectroscopic measurements

4. M. Skwierczyńska, **N. Stopikowska**, P. Kulpiński, M. Kłonowska, S. Lis, M. Runowski, *Ratiometric Upconversion Temperature Sensor Based on Cellulose Fibers Modified with Yttrium Fluoride Nanoparticles*, **Nanomaterials** 2022, 12, 11, 1926.

Udział własny/contribution: analiza formalna, badanie, gromadzenie danych, pozyskiwanie funduszy, wykonanie pomiarów spektroskopowych w warunkach atmosferycznych oraz w warunkach wzrastającej temperatury, analiza otrzymanych danych, przygotowanie grafik, formal analysis, investigation, data curation, funding acquisition, performance of spectroscopic measurements under ambient conditions and increasing temperature conditions, analysis of obtained data, preparation of graphics

5. **N. Stopikowska**, P. Woźny, M. Suta, M. Runowski, T. Zheng, S. Lis, *Influence of excitation and detection geometry on temperature readout – reabsorption effects in luminescence thermometry*, **Journal of Materials Chemistry C**, 2023, Accepted Manuscript.

Udział własny/contribution: metodologia, analiza formalna, badanie, zasoby, pisanie - przygotowanie oryginalnego projektu, pozyskiwanie funduszy, wykonanie pomiarów spektroskopowych w warunkach atmosferycznych oraz w warunkach wzrastającej temperatury, methodology, formal analysis, investigation, resources, writing—original draft preparation, funding acquisition, performance of spectroscopic measurements under ambient conditions and increasing temperature conditions

Stopikowska

mgr Natalia Stopikowska



Poznań, dnia 19.06.2023

prof. dr hab. Stefan Lis
Wydział Chemii UAM

OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PIUBLIKACJI
STATEMENT OF CONTRIBUTION

Oświadczam, że mój udział w wymienionych poniżej pracach polegał na:
Hereby I declare that my contribution to the below mentioned paper is as follows:

1. N. Stopikowska, M. Runowski, P. Woźny, S. Goderski, **S. Lis**, *Improving temperature resolution of luminescent nanothermometers working in the near-infrared range using non-thermally coupled levels of Yb³⁺ & Tm³⁺*, **Journal of Luminescence** 2020, 228, 117643.

Udział własny/contribution: zasoby, pisanie - przegląd i redakcja, nadzór, resources, writing—review and editing, supervision.

2. N. Stopikowska, M. Runowski, M. Swierczyńska, **S. Lis**, *Improving performance of luminescent nanothermometers based on non-thermally and thermally coupled levels of lanthanides by modulating laser power*, **Nanoscale** 2021, 13, 14139-14146.

Udział własny/contribution: zasoby, pisanie - przegląd i redakcja, nadzór, resources, writing—review and editing, supervision.

3. N. Stopikowska, M. Runowski, P. Woźny, **S. Lis**, P. Du, *Generation of Pure Green Up-Conversion Luminescence in Er³⁺ Doped and Yb³⁺-Er³⁺ Co-Doped YVO₄ Nanomaterials under 785 and 975 nm Excitation*, **Nanomaterials** 2022, 12, 5, 799.

Udział własny/contribution: zasoby, pisanie - przegląd i redakcja, nadzór, resources, writing—review and editing, supervision



4. M. Skwierczyńska, N. Stopikowska, P. Kulpiński, M. Kłonowska, S. Lis, M. Runowski, *Ratiometric Upconversion Temperature Sensor Based on Cellulose Fibers Modified with Yttrium Fluoride Nanoparticles*, **Nanomaterials** 2022, 12, 11, 1926.

Udział własny/contribution: koncepcja badań, zasoby, pisanie - recenzja i redakcja, nadzór, conceptualization, resources, writing—review and editing, supervision.

5. N. Stopikowska, P. Woźny, M. Suta, M. Runowski, T. Zheng, S. Lis, *Influence of excitation and detection geometry on temperature readout – reabsorption effects in luminescence thermometry*, **Journal of Materials Chemistry C**, 2023, Accepted Manuscript.

Udział własny/contribution: zasoby, pisanie - przegląd i redakcja, nadzór, resources, writing—review and editing, supervision.

Prof. dr hab. Stefan Lis



Poznań, dnia 20 06 2023

prof. UAM dr hab. Marcin Runowski

Wydział Chemii UAM

OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PIUBLIKACJI
STATEMENT OF CONTRIBUTION

Oświadczam, że mój udział w wymienionych poniżej pracach polegał na:
Hereby I declare that my contribution to the below mentioned paper is as follows:

1. N. Stopikowska, **M. Runowski**, P. Woźny, S. Goderski, S. Lis, *Improving temperature resolution of luminescent nanothermometers working in the near-infrared range using non-thermally coupled levels of Yb³⁺ & Tm³⁺*, **Journal of Luminescence** 2020, 228, 117643.

Udział własny/contribution: koncepcja badań, metodologia, badanie, pisanie - recenzja i edycja, nadzór, zarządzanie projektem, conceptualization, methodology, investigation, writing—review and editing, supervision, project administration.

2. N. Stopikowska, **M. Runowski**, M. Swierczyńska, S. Lis, *Improving performance of luminescent nanothermometers based on non-thermally and thermally coupled levels of lanthanides by modulating laser power*, **Nanoscale** 2021, 13, 14139-14146.

Udział własny/contribution: koncepcja badań, metodologia, badanie, pisanie - recenzja i edycja, nadzór, zarządzanie projektem, conceptualization, methodology, investigation, writing—review and editing, supervision, project administration.

3. N. Stopikowska, **M. Runowski**, P. Woźny, S. Lis, P. Du, *Generation of Pure Green Up-Conversion Luminescence in Er³⁺ Doped and Yb³⁺-Er³⁺ Co-Doped YVO₄ Nanomaterials under 785 and 975 nm Excitation*, **Nanomaterials** 2022, 12, 5, 799.

Udział własny/contribution: koncepcja badań, metodologia, analiza formalna, pisanie - recenzja i redakcja, nadzór, administracja projektu, conceptualization, methodology, formal analysis, writing—review and editing, supervision, project administration





4. M. Skwierczyńska, N. Stopikowska, P. Kulpiński, M. Kłonowska, S. Lis, **M. Runowski**, *Ratiometric Upconversion Temperature Sensor Based on Cellulose Fibers Modified with Yttrium Fluoride Nanoparticles*, **Nanomaterials** 2022, 12, 11, 1926.

Udział własny/contribution: koncepcja badań, analiza formalna, pisanie - recenzja i redakcja, nadzór, conceptualization, formal analysis, writing—review and editing, supervision.

5. N. Stopikowska, P. Woźny, M. Suta, **M. Runowski**, T. Zheng, S. Lis, *Influence of excitation and detection geometry on temperature readout – reabsorption effects in luminescence thermometry*, **Journal of Materials Chemistry C**, 2023, Accepted Manuscript.

Udział własny/contribution: koncepcja badań, metodologia, badanie, pisanie - recenzja i edycja, nadzór, zarządzanie projektem, conceptualization, methodology, investigation, writing—review and editing, supervision, project administration.

prof. UAM dr hab. Marcin Runowski



Poznań, dnia 19.06.2023r.....

dr Przemysław Woźny
Wydział Chemii UAM

OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PIUBLIKACJI
STATEMENT OF CONTRIBUTION

Oświadczam, że mój udział w wymienionych poniżej pracach polegał na:
Hereby I declare that my contribution to the below mentioned paper is as follows:

1. N. Stopikowska, M. Runowski, **P. Woźny**, S. Goderski, S. Lis, *Improving temperature resolution of luminescent nanothermometers working in the near-infrared range using non-thermally coupled levels of Yb^{3+} & Tm^{3+}* , **Journal of Luminescence** 2020, 228, 117643.

Udział własny/contribution: walidacja, zasoby, validation, resources.

2. N. Stopikowska, M. Runowski, **P. Woźny**, S. Lis, P. Du, *Generation of Pure Green Up-Conversion Luminescence in Er^{3+} Doped and Yb^{3+} - Er^{3+} Co-Doped YVO_4 Nanomaterials under 785 and 975 nm Excitation*, **Nanomaterials** 2022, 12, 5, 799.

Udział własny/contribution: walidacja, zasoby, gromadzenie danych, wizualizacja, validation, resources, data curation, visualization

3. N. Stopikowska, **P. Woźny**, M.Suta, M. Runowski, T. Zheng, S. Lis, *Influence of excitation and detection geometry on temperature readout – reabsorption effects in luminescence thermometry*, **Journal of Materials Chemistry C**, 2023, Accepted Manuscript.

Udział własny/contribution: synteza, walidacja, zasoby, synthesis, validation, resources.

dr Przemysław Woźny



Ningbo, June 18, 2023
city, date

Associate Professor
PhD Peng Du
Ningbo University

OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJI
STATEMENT OF CONTRIBUTION

Oświadczam, że mój udział w wymienionych poniżej pracach polegał na:
Hereby I declare that my contribution to the below mentioned paper is as follows:

1. N. Stopikowska, M. Runowski, P. Woźny, S. Lis, **P. Du**, *Generation of Pure Green Up-Conversion Luminescence in Er³⁺ Doped and Yb³⁺ -Er³⁺ Co-Doped YVO₄ Nanomaterials under 785 and 975 nm Excitation*, **Nanomaterials** 2022, 12, 5, 799,

Udział własny/contribution: formalne analizy, pisanie - przegląd i redakcja, formal analysis, writing - review and editing.

PhD Peng Du

杜鹏 Peng Du



Łódź, dnia 11.05.2023 r

dr inż. Magdalena Kłowska
Politechnika Łódzka

OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJI
STATEMENT OF CONTRIBUTION

Oświadczam, że mój udział w wymienionych poniżej pracach polegał na:
Hereby I declare that my contribution to the below mentioned paper is as follows:

1. M. Skwierczyńska, N. Stopikowska, P. Kulpiński, **M. Kłowska**, S. Lis, M. Runowski, *Ratiometric Upconversion Temperature Sensor Based on Cellulose Fibers Modified with Yttrium Fluoride Nanoparticles*, **Nanomaterials** 2022, 12, 11, 1926,

Udział własny/contribution: analiza formalna, badania, otrzymanie dzianiny celulozowej, formal analysis, investigation, obtaining cellulose fabric.

dr inż. Magdalena Kłowska

Magdalena Kłowska



Hang Zhou city, June 19, 2023

PhD Teng Zheng
Zhejiang University City college
Zhejiang Province, China
Zhengteng945@163.com

OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PIUBLIKACJI
STATEMENT OF CONTRIBUTION

Oświadczam, że mój udział w wymienionych poniżej pracach polegał na:
Hereby I declare that my contribution to the below mentioned paper is as follows:

1. N. Stopikowska, P. Woźny, M. Suta, M. Runowski, **T. Zheng**, S. Lis, *Influence of excitation and detection geometry on temperature readout – reabsorption effects in luminescence thermometry*, **Journal of Materials Chemistry C**, 2023, Accepted Manuscript.

Udział własny/contribution: gromadzenie danych, wizualizacja, data curation, visualization.

PhD Teng Zheng



Düsseldorf, 21.06.2023
city, date

Jun.-Prof. Dr. Markus Suta
Heinrich Heine University Düsseldorf

OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PIUBLIKACJI
STATEMENT OF CONTRIBUTION

Oświadczam, że mój udział w wymienionych poniżej pracach polegał na:
Hereby I declare that my contribution to the below mentioned paper is as follows:

1. N. Stopikowska, P. Woźny, **M. Suta**, M. Runowski, T. Zheng, S. Lis, *Influence of excitation and detection geometry on temperature readout – reabsorption effects in luminescence thermometry*, **Journal of Materials Chemistry C**, 2023, Accepted Manuscript.

Udział własny/contribution: analiza formalna, badanie, pisanie - recenzja i redakcja,
formal analysis, investigation, writing — review and editing.

Institut für Anorganische Chemie
Photoaktive Materialien
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
Universitätsstr. 1
40225 Düsseldorf

Jun.-Prof. Dr. Markus Suta



Poznań, dnia 11.05.2023 r

dr inż. Małgorzata Skwierczyńska

Wydział Chemii UAM

OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJI
STATEMENT OF CONTRIBUTION

Oświadczam, że mój udział w wymienionych poniżej pracach polegał na:
Hereby I declare that my contribution to the below mentioned paper is as follows:

1. N. Stopikowska, M. Runowski, **M. Swierczyńska**, S. Lis, *Improving performance of luminescent nanothermometers based on non-thermally and thermally coupled levels of lanthanides by modulating laser power*, **Nanoscale** 2021, 13, 14139-14146,

Udział własny/contribution: walidacja, zasoby, wizualizacja/ validation, resources, visualization.

2. **M. Skwierczyńska**, N. Stopikowska, P. Kulpiński, M. Kłonowska, S. Lis, M. Runowski, *Ratiometric Upconversion Temperature Sensor Based on Cellulose Fibers Modified with Yttrium Fluoride Nanoparticles*, **Nanomaterials** 2022, 12, 11, 1926,

Udział własny/contribution: koncepcja badań, metodologia, walidacja, analiza formalna, badanie, archiwizacja danych, pisanie - przygotowanie oryginalnego projektu, wizualizacja, administracja projektu, pozyskiwanie funduszy/ conceptualization, methodology, validation, formal analysis, investigation, data curation, writing—original draft preparation, visualization, project administration, funding acquisition.

Małgorzata Skwierczyńska
dr inż. Małgorzata Skwierczyńska



Poznań, dnia 16.05.2023

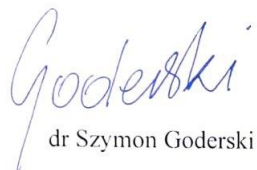
dr Szymon Goderski
Wydział Chemii UAM

OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJI
STATEMENT OF CONTRIBUTION

Oświadczam, że mój udział w wymienionych poniżej pracach polegał na:
Hereby I declare that my contribution to the below mentioned paper is as follows:

1. N. Stopikowska, M. Runowski, P. Woźny, S. Goderski, S. Lis, *Improving temperature resolution of luminescent nanothermometers working in the near-infrared range using non-thermally coupled levels of Yb³⁺ & Tm³⁺*. **Journal of Luminescence** 2020, 228, 117643,

Udział własny/contribution: walidacja, zasoby, validation, resources.


dr Szymon Goderski



Łódź, dnia 10 maja 2023 r.

dr hab. inż. Piotr Kulpiński
Politechnika Łódzka

OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJI
STATEMENT OF CONTRIBUTION

Oświadczam, że mój udział w wymienionych poniżej pracach polegał na:
Hereby I declare that my contribution to the below mentioned paper is as follows:

1. M. Skwierczyńska, N. Stopikowska, **P. Kulpiński**, M. Kłonowska, S. Lis, M. Runowski, *Ratiometric Upconversion Temperature Sensor Based on Cellulose Fibers Modified with Yttrium Fluoride Nanoparticles*, **Nanomaterials** 2022, 12, 11, 1926,

Udział własny/contribution: koncepcja badań/conceptualization, metodologia/methodology, badanie, zasoby, wytworzenie włókien celulozowych/investigation, resources, manufacturing of cellulose fibers.

dr hab. inż. Piotr Kulpiński

Życiorys naukowy

mgr Natalia Stopikowska

Data i miejsce urodzenia: 7.10.1995, Chełmża

Adres: ul. Błażeja 4E/24, 61-608 Poznań

Telefon: 783 412 013

E-mail: natalia.stopikowska@amu.edu.pl, natalia.stopikowska@gmail.com

Wykształcenie

2019 – 2023 Studia w Szkole Doktorskiej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

2017 – 2019 Studia Magisterskie na kierunku Chemia, specjalność: chemia sądowa, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

2014 – 2017 Studia licencjackie na kierunku Chemia, specjalność: chemia sądowa, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

2014 – 2011 IV Liceum Ogólnokształcące w Toruniu, profil: biologiczno - chemiczny

Udział w projektach badawczych:

1. Kierownik grantu Preludium pt. „Synteza i badanie wpływu wysokiej temperatury na właściwości spektroskopowe, strukturalne i morfologiczne funkcjonalnych nanomateriałów luminescencyjnych domieszkowanych jonami lantanowców” (2019-2022), Narodowe Centrum Nauki, nr UMO-2018/31/N/ST4/00684
2. Wykonawca w grantie Harmonia pt. „Nanocrystalline magnetic-luminescent hybrids containing lanthanide ions. Synthesis, structural and spectroscopic studies” (2015-2018), Narodowe Centrum Nauki, nr UMO-2012/06/M/ST5/00325
3. Wykonawca w grantie Opus pt. „Surface-modified hybrid, multifunctional luminescent nanomaterials and their biological significance” (2017-2018), Narodowe Centrum Nauki, nr UMO-2016/21/B/ST5/00110

Lista publikacji:

Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej:

- P1. N. Stopikowska, M. Runowski, P. Woźny, S. Lis, P. Du, *Generation of Pure Green Up-Conversion Luminescence in Er^{3+} Doped and Yb^{3+} - Er^{3+} Co-Doped YVO_4 Nanomaterials under 785 and 975 nm Excitation*, **Nanomaterials** 2022, 12, 5, 799, <https://doi.org/10.3390/nano12050799>
- P2. N. Stopikowska, M. Runowski, P. Woźny, S. Goderski, S. Lis, *Improving temperature resolution of luminescent nanothermometers working in the near-infrared range using non-thermally coupled levels of Yb^{3+} & Tm^{3+}* , **Journal of Luminescence** 2020, 228, 117643, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117643>
- P3. N. Stopikowska, M. Runowski, M. Swierczyńska, S. Lis, *Improving performance of luminescent nanothermometers based on non-thermally and thermally coupled levels of lanthanides by modulating laser power*, **Nanoscale** 2021, 13, 14139-14146, <https://doi.org/10.1039/D1NR01395E>
- P4. M. Skwierczyńska, N. Stopikowska, P. Kulpiński, M. Kłowska, S. Lis, M. Runowski, *Ratiometric Upconversion Temperature Sensor Based on Cellulose Fibers Modified with Yttrium Fluoride Nanoparticles*, **Nanomaterials** 2022, 12, 11, 1926, <https://doi.org/10.3390/nano12111926>
- P5. N. Stopikowska, P. Woźny, M. Suta, M. Runowski, T. Zheng, S. Lis, *Influence of excitation and detection geometry on optical temperature readouts – reabsorption effects in luminescence thermometry*, **Journal of Materials Chemistry C**, 2023, Accepted Manuscript, <https://doi.org/10.1039/D3TC01684F>

Pozostałe publikacje:

1. S. Goderski, M. Runowski, N. Stopikowska, S. Lis, *Luminescent-plasmonic effects in $GdPO_4:Eu^{3+}$ nanorods covered with silver nanoparticles*, **Journal of Luminescence** 2017, 118, 24-30, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.04.008>
2. M. Runowski, N. Stopikowska, S. Goderski, S. Lis, *Luminescent-plasmonic, lanthanide-doped core/shell nanomaterials modified with Au nanorods – Up-conversion luminescence tuning and morphology transformation after NIR laser irradiation*, **Journal of Alloys and Compounds** 2018, 762, 621-630, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.211>
3. M. Runowski, P. Woźny, N. Stopikowska, Q. Guo, S. Lis, *Optical Pressure Sensor Based on the Emission and Excitation Band Width (fwhm) and Luminescence Shift of Ce^{3+} -Doped Fluorapatite-High-Pressure Sensing*, **ACS Applied Materials & Interfaces** 2019, 11, 4, 4131–4138, <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19500>
4. M. Runowski, N. Stopikowska, D. Szeremeta, S. Goderski, M. Skwierczyńska, S. Lis, *Upconverting Lanthanide Fluoride Core@Shell Nanorods for Luminescent Thermometry in the First and Second Biological Windows: β - $NaYF_4:Yb^{3+}-Er^{3+}@SiO_2$*

Temperature Sensor, **ACS Applied Materials & Interfaces** 2019, 11, 14, 13389–13396, <https://doi.org/10.1021/acsami.9b00445>

5. M. Runowski, N. Stopikowska, S. Lis, *UV-Vis-NIR absorption spectra of lanthanide oxides and fluorides*, **Dalton Transactions** 2020, 49, 2129-2137, <https://doi.org/10.1039/C9DT04921E>
6. D. Kwiatek, L. Mrówczyńska, N. Stopikowska, M. Runowski, A. Lesicki, S. Lis, *Surface modification of luminescent Ln(III) fluoride core-shell nanoparticles with acetyl salicylic acid (aspirin) - synthesis, spectroscopic and in vitro hemocompatibility studies*, **ChemMedChem** 2020, 15, 15, 1490-1496, <https://doi.org/10.1002/cmdc.202000269>
7. M. Runowski, P. Woźny, N. Stopikowska, I. R. Martin, V. Lavin, S. Lis, *Luminescent nanothermometer operating at very high temperature - sensing up to 1000 K with upconverting nanoparticles (Yb^{3+}/Tm^{3+})*, **ACS Applied Materials & Interfaces** 2020, 12, 39, 43933–43941, <https://doi.org/10.1021/acsami.0c13011>
8. T. Zheng, M. Runowski, N. Stopikowska, M. Skwierczyńska, S. Lis, P. Du, L. Luo, *Dual-center thermochromic $Bi_2MoO_6:Yb^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}$ phosphors for ultrasensitive luminescence thermometry*, **Journal of Alloys and Compounds** 2021, 890, 161830, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161830>
9. P. Woźny, K. Soler Carracedo, N. Stopikowska, M. Runowski, *Structure-dependent luminescence of Eu^{3+} -doped strontium vanadates, synthesized at different V:Sr ratios – application for WLED and ultra-sensitive optical thermometry*, **Journal of Materials Chemistry C** 2023, 11, 4792-4807, <https://doi.org/10.1039/D2TC05341A>

Udział w konferencjach naukowych:

1. 16-19.03.2016 Kilonia, Niemcy, 18th JCF-Frühjahrssymposium – *Synthesis of core/shell type luminescent, lanthanide based nanocomposites, decorated with Au nanoparticles*, N. Stopikowska, M. Runowski, S. Lis (poster),
2. 16-19.03.2016 Kilonia, Niemcy, 18th JCF-Frühjahrssymposium – *Preparation of luminescent-plasmonic core/shell nanomaterials based on lanthanide and gold nanoparticles*, Runowski, S. Goderski, N. Stopikowska, S. Lis (inna prezentacja konferencyjna),
3. 05-10.06 2016 Sapporo, Japonia, Rare Earths 2016 in Sapporo, Japan – *Synthesis of bifunctional luminescent-plasmonic core/shell nanomaterials doped with Ln^{3+} ions*, M. Runowski, S. Goderski, N. Stopikowska, T. Grzyb, M. Giersig, S. Lis (inna prezentacja konferencyjna),
4. 18-19.11. 2016 Kraków, Polska, Oxygenalia: the faces of oxygen – *Preparation of biocompatible, luminescent-plasmonic core/shell nanomaterials based on lanthanide and gold nanoparticles exhibiting sers effects $KLn_3F_{10}/SiO_2-NH_2/Au$* , M. Runowski, S. Goderski, J. Paczesny, T. Grzyb, N. Stopikowska, M. Giersig, S. Lis (inna prezentacja konferencyjna),

5. 29.03.-01.04.2017 Mainz, Niemcy, 19th JCF-Frühjahrssymposium – *Influence of silver nanoparticles on optical properties of GdPO₄: 10% Eu³⁺/SiO₂ core-shell nanorods*, S. Goderski, M. Runowski, N. Stopikowska, S. Lis (inna prezentacja konferencyjna)
6. 27.08-1.09.2017 João Pessoa, Paraíba, Brazylia, 18th International Conference on Luminescence ICL 2017 – *Synthesis of multifunctional, luminescent-plasmonic core/shell nanomaterials, containing lanthanide ions and noble metal NPs*, M. Runowski, S. Goderski, T. Grzyb, N. Stopikowska, J. Paczesny, M. Giersig, S. Lis (inna prezentacja konferencyjna),
7. 17-21.09.2017 Wrocław, Polska, 60 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego – *Luminofony zawierające jony lantanowców oraz czynniki wpływające na ich emisyjną efektywność: od kompleksów do wielofunkcyjnych nanometriatów*, S. Lis, A. Szczeszak, M. Runowski, T. Grzyb, S. Goderski, N. Kaczorowska, N. Stopikowska (inna prezentacja konferencyjna),
8. 18.11.2017 Poznań, Polska, IV poznańskie sympozjum młodych naukowców – *Synteza i charakterystyka fizykochemiczna wielofunkcyjnych nanomateriałów luminescencyjno-plazmonicznych typu rdzeń/powłoka, zawierających jony pierwiastków ziem rzadkich*, N. Stopikowska, M. Runowski, S. Goderski, S. Lis (poster)
9. 13-17.11.2018 Teneryfa, Hiszpania, Shift Tenerife 17 – *Nanomaterials containing rare earths ions: chosen luminophores, coreshell surface functionalized nanoparticles and multifunctional hybrids; from synthesis to applications*, S. Lis, M. Runowski, T. Grzyb, A. Szczeszak, S. Goderski, N. Stopikowska, N. Jurga (inna prezentacja konferencyjna),
10. 30.11.2018 Poznań, Polska, X Poznańska Konferencja Naukowa: Chemia – Nauka i Przemysł – *Synteza, charakterystyka oraz transformacja morfologiczna wielofunkcyjnych nanomateriałów luminescencyjno-plazmonicznych typu rdzeń/powłoka zawierających jony pierwiastków ziem rzadkich*, N. Stopikowska, M. Runowski, S. Goderski, S. Lis (poster),
11. 7-9.12.2018 Poznań, Polska, V Ogólnopolska Konferencja Kryminalistyczna 50 Twarzy Zbrodni – *Zastosowanie właściwości spektroskopowych nanoluminoforów hybrydowych zawierających jony pierwiastków ziem rzadkich w kryminalistyce*, N. Stopikowska, M. Runowski, M. Skwierczyńska, S. Lis (wystąpienie ustne),
12. 14-16.04.2019 Poznań, Polska, 12th high-pressure diffraction workshop in Poznań, Frolic Goats – *Optical Pressure Sensor Based on the Emission and Excitation Band Width (FWHM) and Luminescence Shift of Ce³⁺ Doped Fluorapatite – High-Pressure Sensing*, N. Stopikowska, M. Runowski, P. Woźny, Q. Guo, S. Lis (poster),
13. 09-14.06.2019 Wrocław, 8th International Symposium on Optical Materials – *Optical sensors of pressure and temperature based on the luminescent, lanthanide-doped materials*, M. Runowski, P. Woźny, N. Stopikowska, A. Shyichuk, Q. Guo, I. R. Martin, V. Lavin, S. Lis (inna prezentacja konferencyjna),
14. 18.11.2019 Poznań, Polska, X Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój – *Up-konwersyjne nanodrutki typu rdzeń/powłoka β -NaYF₄:Yb³⁺-Er³⁺@SiO₂ jako luminescencyjne nanotermometry użyteczne w pierwszym i drugim oknie biologicznym - czujnik temperatury*, N. Stopikowska, M. Runowski, S. Goderski, M. Skwierczyńska, S. Lis (wystąpienie ustne),
15. 13-15.10.2020 Wrocław, Poland, PRE ATAM 2020 Symposium of Advanced Technologies and Materials – *Development of a luminescent nanothermometer, useful in the near infrared range, using non-thermalized levels of Yb³⁺ and Tm³⁺ ions*, N. Stopikowska, M. Runowski, P. Woźny, S. Goderski, S. Lis (poster),

16. 26-30.07.2021 Changchun, China, ICL 2020 19th International Conference on Luminescence – *Luminescent nanothermometer operating at very high temperature – sensing up to 1000 K with upconverting nanoparticles (Yb^{3+}/Tm^{3+})*, N. Stopikowska, M. Runowski, P. Woźny, I. R. Martín, V. Lavin, S. Lis (wystąpienie ustne),
17. 16-19.08.2021 Macau, China, The 8th Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2021) – *Development of multifunctional, inorganic lanthanide-based (nano)materials exhibiting luminescence phenomena, and their application as contactless optical sensors*, M. Runowski, T. Zheng, P. Woźny, N. Stopikowska, M. Skwierczyńska, S. Lis, I. R. Martín, V. Lavín (inna prezentacja konferencyjna),
18. 23-26.03.2022 Hannover, Niemcy, DGCh JCF Spring Symposium 2022 – *Improving performance of luminescent nanothermometers based on non-thermally and thermally coupled levels of lanthanides by modulating laser*, N. Stopikowska, M. Runowski, M. Skwierczyńska, S. Lis (poster)
19. 4-9.10.2022 Brno, Czechy, European Symposium on Analytical Spectrometry ESAS 2022 – *Inorganic nanoluminophores containing Ln ions and their multifunctionalized systems focused on sensor and analytical applications*, S. Lis, T. Zheng, V. N. K. B. Adusumalli, M. Skwierczyńska, N. Stopikowska, P. Woźny, M. Runowski, P. Kulpiński (inna prezentacja konferencyjna),
20. 29-31.03.2023 Kraków, Polska, 5th International Conference on Functional Molecular Materials FUNMAT 2023 – *Lanthanide doped nanophosphors based on fluoride matrices for biomedical, analytical and sensing applications*, S. Lis, V. N.K.B. Adusumalli, L. Mrówczyńska, D. Kwiatek, N. Stopikowska, M. Runowski (inna prezentacja konferencyjna),